

Emissionsminderungskonzepte für eine stationäre Wirbelschichtfeuerung kleiner Leistung

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
der Fakultät Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Johannes Beu, geb. am 8. Januar 1979 in Stralsund
aus Rostock, 25.11.2008

urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0199-9

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. D. Steinbrecht (Universität Rostock)

Prof. Dr.-Ing. habil. J. Karl (TU Graz)

PD Dr.-Ing. habil. A. Nassour (Universität Rostock)

Promotionskolloquium

06.05.2009

Inhalt

Abbildungen.....	III
Tabellen	VIII
Gleichungen	IX
Symbole.....	XI
Abkürzungen.....	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 DEZENTRALE ENERGIESYSTEME, BIOMASSE, ABFALL	3
2.2 DIE STATIONÄRE WIRBELSCHICHT ALS DEZENTRALES FEUERUNGSKONZEPT	4
2.2.1 Rostfeuerungen.....	4
2.2.2 Wirbelschichtfeuerungen.....	6
2.2.3 SWSF-Anlage der Universität Rostock.....	7
2.2.4 Ausrüstung der SWSF-Testanlage	10
2.3 EMISSIONEN	12
2.3.1 Emissionen und Anlagengröße.....	12
2.3.2 Kohlenstoffverbindungen (CO, CO ₂).....	13
2.3.3 Stickstoffverbindungen (NO, NO ₂ , N ₂ O, NH ₃).....	16
2.3.4 Schwefelverbindungen (SO ₂ , SO ₃ , H ₂ SO ₄)	19
2.3.5 Halogenverbindungen (HCl)	21
2.3.6 Stäube, Aerosole (Aschen, Ruß, Schwermetalle, Bettabrieb).....	21
2.3.7 Angabe der Emissionen	22
2.4 GESETZLICHER RAHMEN ZUM ANLAGENBEZOGENEN IMMISSIONSSCHUTZ	23
2.5 VERFAHREN ZUR EMISSIONSMINDERUNG	25
2.5.1 Brennstoffaufbereitung.....	26
2.5.2 Primäre Verfahren zur Emissionsminderung	28
2.5.3 Sekundäre Verfahren zur Minderung partikelförmiger Emissionen.....	31
2.5.4 Sekundäre Verfahren zur Minderung gas- und dampfförmiger Emissionen ..	33
2.6 RAUCHGASSEITIGE HOCHTEMPERATUR-KORROSION	37
2.6.1 Korrosion durch Chlor	39
2.6.2 Korrosion durch Chloride	39
2.6.3 Korrosion durch Salzschnmelzen	41
2.6.4 Korrosion durch Sulfate, durch CO, durch Sulfide.....	41
2.6.5 Gewichtung der Korrosionsformen	41
2.6.6 HT-Korrosions-Minderungskonzepte	42
2.6.7 ChlorOut®-Verfahren	42

3	Praktische Tests zur Emissionsminderung in der stationären Wirbelschichtfeuerung	44
3.1	METHODIK DER TESTREIHEN	44
3.1.1	<i>Quasistationarität und Testablauf</i>	<i>44</i>
3.1.2	<i>Ermittlung der Massenströme</i>	<i>45</i>
3.1.3	<i>Bestimmung des Minderungsgrades von Emissionen.....</i>	<i>46</i>
3.1.4	<i>Manuelle Bestimmung der HCl-Emission im Rauchgas.....</i>	<i>47</i>
3.1.5	<i>Methode zur Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes.....</i>	<i>47</i>
3.2	TESTREIHE ZUR KOHLENMONOXIDEMISSION IN DER SWSF	51
3.2.1	<i>Temperaturabhängigkeit der CO-Emission</i>	<i>51</i>
3.2.2	<i>CO-Emission und O₂-Konzentration im Rauchgas bei Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett</i>	<i>53</i>
3.2.3	<i>Verweilzeit und CO-Emission</i>	<i>60</i>
3.2.4	<i>Brennstoffspezifische CO-Emissionen.....</i>	<i>61</i>
3.2.5	<i>Feuerungswirkungsgrad der Stationären Wirbelschichtfeuerung.....</i>	<i>62</i>
3.3	TESTREIHE ZUR RAUCHGASENTSTICKUNG IN DER SWSF	64
3.3.1	<i>Low-Excess-Air-Verbrennung zur Rauchgasentstickung in der SWSF</i>	<i>65</i>
3.3.2	<i>Theoretische NO_x-Emission</i>	<i>66</i>
3.3.3	<i>Rauchgasentstickung durch reduzierende Additive</i>	<i>69</i>
3.3.4	<i>SNCR mit Ammoniak-Lösung.....</i>	<i>71</i>
3.3.5	<i>Harnstoff-Lösung.....</i>	<i>73</i>
3.3.6	<i>Tropfengröße und Verweilzeit.....</i>	<i>74</i>
3.3.7	<i>Entstickung mit Ammoniumsulfat.....</i>	<i>75</i>
3.3.8	<i>CO-Emissionen bei der Dosierung der Reduktionsmittel</i>	<i>76</i>
3.3.9	<i>Weitere Einflüsse auf das SNCR-Verfahren.....</i>	<i>77</i>
3.3.10	<i>Rauchgasentstickung in der SWSF</i>	<i>78</i>
3.4	TESTREIHE ZUR RAUCHGASENTSCHWEFELUNG IN DER SWSF	79
3.4.1	<i>Testreihe Additivverfahren mit Kalkstein, Dolomit, Sorbacal®.....</i>	<i>80</i>
3.4.2	<i>Testreihe Additivverfahren bei niedrigen Temperaturen</i>	<i>84</i>
3.4.3	<i>Auswirkungen des Additivverfahrens auf die CO- und NO_x-Emissionen ...</i>	<i>86</i>
3.4.4	<i>Wärmeenergiebilanz für das Trockenadditivverfahren</i>	<i>89</i>
3.5	TESTREIHE ZUR MINDERUNG VON CHLORWASSERSTOFF IN DER SWSF	92
3.5.1	<i>Chloreinbindung mit dem AV in der SWSF.....</i>	<i>92</i>
3.5.2	<i>Testreihe mit einer zweiten Absorptionsstufe</i>	<i>95</i>
3.5.3	<i>Schwefel- und Chloreinbindung bei verknapptem Additivangebot.....</i>	<i>99</i>
3.5.4	<i>Zweistufiges Trocken-Absorptionsverfahren</i>	<i>100</i>
3.5.5	<i>Fortführende Untersuchungsgegenstände</i>	<i>101</i>
3.5.6	<i>Integration in gewerbliche Systeme</i>	<i>101</i>
3.6	BEEINFLUSSUNG DER RAUCHGASEITIGEN HT-KORROSION	103
3.6.1	<i>Test zur HT-Korrosion.....</i>	<i>104</i>
3.6.2	<i>Elementanalyse der Korrosionsrohrschnitte</i>	<i>106</i>
3.6.3	<i>Kontrolle der HT-Korrosion in der SWSF.....</i>	<i>110</i>

4	Emissionsminderungskonzepte.....	113
4.1	BRENNSTOFF, NUTZWÄRME, EMISSION	113
4.2	EMISSIONSMINDERUNGSKONZEPTE FÜR DIE VERBRENNUNG VON BIOMASSE UND ABFALL IN DER SWSF	113
4.3	EMISSIONSMINDERUNG IN EINER 5 MW SWSF ZUR RAPSEXTRAKTIONSSCHROT-VERBRENNUNG	114
4.4	EMISSIONSMINDERUNG IN EINER 5 MW SWSF ZUR EBS-VERBRENNUNG	117
5	Zusammenfassung	120
Anhang A:	Übersicht der Messstellen der SWSF DN 400	123
Anhang B:	Manuelle Methode zur Bestimmung von HCl (Probenahmeeinrichtung) ..	124
Anhang C:	Fehlerbetrachtung zur Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes mit dem Rauchgasfaktor.....	125
Anhang D:	Dosierung abgeschiedener Feuerungs-Grobstäube in das abgekühlte Rauchgas nach Wärmeauskopplung.....	128
Anhang E:	Konstruktionsskizze und Installation des Korrosionsrohres mit Korrosionstestflächen im Rauchgaskanal der SWSF nach Zyklonabscheider ..	129
Anhang F:	Identifizierte EDX-Spektren des Korrosionsrohres	130
Anhang G:	EDX-Spektren des Linescans vom Korrosionsrohr 2 (Lee-Seite)	131
Anhang H:	Emissionen und erforderliche Additive	132
Anhang I:	Emissionen und erforderliche Additive (EBS-Verbrennung)	134
Anhang K:	Zur Berechnung von Emissionen und Additivmengen.....	136
Quellen.....		137
Glossar		144

Abbildungen

Abbildung 2-1:	Feuerungskonzepte [20]	5
Abbildung 2-2:	Vorschubrost zur Müllverbrennung mit mechanischem Antrieb der Roststäbe Fa. EVT, [12] in [42] bearbeitet	6
Abbildung 2-3:	Einteilung der Feuerungen nach der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit, [42] bearbeitet	7
Abbildung 2-4:	R&I-Schema der SWSF-Anlage am LS Umwelttechnik der Universität Rostock [22]	8
Abbildung 2-5:	Prozessvisualisierung am Leitrechner der SWSF-Anlage	11
Abbildung 2-6:	Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe nach Quellgruppen in Deutschland 2005 aus UBA Datenmaterial	12
Abbildung 2-7:	CO-Bildung in einer Gasturbinenbrennkammer [18]; $f = 1/ f > 1$ kennzeichnet eine unterstöchiometrische Verbrennung	14
Abbildung 2-8:	Zusammenhang zwischen NO-Entstehung, CO-Emission und O_2^- Konzentration bei niedriger und hoher O_2 -Konzentration, RICHARDS et al. 2000 [31]	15
Abbildung 2-9:	NO-Entstehung bei Methanverbrennung in einem Rührkesselreaktor in Abhängigkeit vom Verbrennungsluftverhältnis, BARTOK et. al. 1972 & GLARBORG et. al. 1986 in WARNATZ et. al. 2006 [47].....	18
Abbildung 2-10:	Stickstoffverbindungen im Rauchgas in Abhängigkeit vom Luftangebot:	18
Abbildung 2-11:	Thermodynamisches Gleichgewicht des SO_2/SO_3 -Systems anhand beispielhafter Konzentrationen bei der Festbrennstoffverbrennung in einer SWSF	20
Abbildung 2-12:	Übersicht zu Minderungsmaßnahmen von Emissionen aus Feuerungsanlagen	26
Abbildung 2-13:	Schema der Verbrennungsstufung nach MAGEL et al. 1996 [25]	29
Abbildung 2-14:	Fraktionsabscheidkurven verschiedener Staubabscheidesysteme LÜTZKE & WILKES 1981 in FRITZ & KERN 1990 [13]	31
Abbildung 2-15:	Trocken-Elektrofilter (MARUTZKY & SEEGER 1999 in BRÖKELAND 2008[6])	32
Abbildung 2-16:	Mehrkommer-Schlauchfilter mit mechanischer Abreinigung (FRITZ & KERN 1990 [13])	33
Abbildung 2-17:	Trocken-Sprühabsorber, FRITZ & KERN (1990) [13]	35
Abbildung 2-18:	Temperaturabhängigkeit der NO_x -Reduktion mit NH_3 WARNATZ [47]	36
Abbildung 2-19:	Erweitertes Flingern'sches Korrosionsdiagramm, nach WARNECKE 2003 in SPIEGEL et al. 2005 [37].....	38
Abbildung 2-20:	Chlorkorrosion in Abhängigkeit der Temperatur und Chlorkonzentration, STARKE 2000 in KLASSEN 2003 [21]	38
Abbildung 2-21:	Charakteristischer Schichtaufbau der Korrosionsfront bei HT-Chlorkorrosion durch Sulfatierung von Chloriden, WALDMANN 2007 bearbeitet [46].....	40

Abbildung 2-22:	Eutektische Salzmischungen und ihre Schmelzpunkte, SEIER 1997 in KLASSEN 2003 [21].....	41
Abbildung 2-23:	ChlorOut®-Verfahren, nach BROSTRÖM et al. 2007 [7], bearbeitet.....	43
Abbildung 3-1:	CO-Emission und mittlere Feuerungstemperatur bei der Verbrennung von Rohglyzerin in der SWSF („kalte“ Verbrennung aufgrund niedrigschmelzender Brennstoffasche)	52
Abbildung 3-2:	(v.l.n.r.): Testbrennstoff Rapsextraktionsschrot; Wirbelbettheizfläche (leistungsvariabel durch wählbare Eintauchtiefe/Wärmeübertragungsfläche); installierte Bettheizfläche (BHF).....	53
Abbildung 3-3:	CO-Emissionen und Betriebsparameter bei Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett mit Bettheizflächen (BHF); Betriebsparameter: $w^0 = 1,75 \text{ m/s}$; $h_{\text{Ruheschicht}} = 1,0 \text{ und } 1,37 \text{ m}$	54
Abbildung 3-4:	Temperaturprofil über Feuerungsquerschnittsbelastung (bezogen auf leeren Querschnitt) bei verschiedenen Brennstoffen mit und ohne BHF; Mittelwerte der Betriebsparameter: $T_{\text{Bett}} = 851 \text{ °C}$ ($\sigma = 7,83 \text{ K}$), $O_{2,\text{tr}} = 3,1 \dots 15,3 \text{ \%}$, $w^0 = 1,66 \text{ m/s}$ ($s = 0,11 \text{ m/s}$), $h_{\text{Ruheschicht}} = 1 - 1,37 \text{ m}$; $V_{\text{Bett}} \approx 120 \text{ dm}^3$	56
Abbildung 3-5:	Temperaturprofil und Gasgeschwindigkeit bei konstanter Brennstoffleistung (Erdgasverbrennung)	57
Abbildung 3-6:	Wärmestrombilanz des Freeboards der SWSF mit Wärmefreisetzung	58
Abbildung 3-7:	Wärmestrombilanz des Freeboards einer SWSF bei $T_{\text{Wirbelbett}} = 850 \text{ °C} =$ konst., Modellbrennstoff Rapsschrot	58
Abbildung 3-8:	CO-Emissionen bei verschiedenen Leerraumverweilzeiten in der SWSF; Betriebsparameter: Brennstoff = Rohglyzerin, $T_{\text{Bett}} = 749 \text{ °C}$, $T_{\text{FB}} = 741 \text{ °C}$; $O_{2,\text{tr}} = 13,4 \text{ \%}$; $h_{\text{Ruheschicht}} = 1,0 - 1,37 \text{ m}$; $V_{\text{Bett}} = 122 \text{ dm}^3$	61
Abbildung 3-9:	Verteilung des Bettmaterialaustrages und der Brennstoffasche; Hochrechnung des Glühverlustes im Feinstaub anhand der Aschemenge	63
Abbildung 3-10:	Feuerungswirkungsgrad und Brennstoffleistung bei Rapsschrotverbrennung unterschiedlicher Leistungen	64
Abbildung 3-11:	NO_x -Minderung durch LEA-Verbrennung	65
Abbildung 3-12:	Theoretische NO_x -Emission und O_2 -Konzentration bei adiabater Verbrennung, sowie Einfluss von Verlustwärmestrom und Wärmeauskopplung über Bettheizflächen am Beispiel: Rapsschrotverbrennung bei 850 °C (keine LuVo).....	67
Abbildung 3-13:	linear angenäherte NO_x -Kennlinien und theoretische NO_x -Emissionen bei adiabater Verbrennung verschiedener Brennstoffe bei verschiedenen Verbrennungsbedingungen.....	69
Abbildung 3-14:	SNRC-Equipment: o. l.: Additivlanze, wassergekühlt; o. r.: 1 - Anschluss Additivpumpe, 2 - Kühlwasserzulauf, 3 - Kühlwasserablauf, 4 - Sperrluft; u. l.: Additivpumpe; u. r.: Vorratsbehälter, Waage, Pumpe	70

Abbildung 3-15:	links: Additivlanze mit Versorgungsschläuchen, installiert im Stutzen A; Mitte: Harnstoff-Granalien; rechts: Installationspositionen der Additivlanze	72
Abbildung 3-16:	Rauchgasentstickung mit dem SNCR-Verfahren: NH_3 -Dosierung (5,5 %) auf verschiedenen Ebenen der SWSF	72
Abbildung 3-17:	links: Vergleich der NO_x -Minderung bei Dosierung von Harnstoff-Lsg. mit und ohne Düse sowie Ammoniaklösung mit Düse bei Dosierung über Stutzen C; rechts: Heizöldüse mit Sinterfilter (bei: 7 bar; 1,75 gallons/h; Sprühwinkel: 60 °)	73
Abbildung 3-18:	Rauchgasenstickung von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit und ohne Düse (Position C)	74
Abbildung 3-19:	CO -Emissionen bei der Dosierung von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit und ohne Düse (Pos. C), Betriebsbedingungen s. Abbildung 3-18.....	76
Abbildung 3-20:	Entstickungsgrad des SNCR-Verfahrens in Abhängigkeit von der Temperatur [23].....	77
Abbildung 3-21:	Additive und Schwefelquelle der Testreihe	80
Abbildung 3-22:	Schwefeleinbindung mit Sorbacal ® G2/6 bei unterschiedlichen Eintragswegen; rechts: Dosierung über den Freeboardstutzen; links: Dosierung über den Festbrennstoffstutzen	81
Abbildung 3-23:	SO_2 -Minderung mit dem Additivverfahren und verschiedenen Additiven	82
Abbildung 3-24:	Additivpartikel aus Bettmaterial nach Test abgesiebt (Betriebsparameter vgl. Abbildung 3-23).....	82
Abbildung 3-25:	Rohglyzerin, Löschkalk und Suspension	85
Abbildung 3-26:	AV mit Kalkstein und Löschkalk und bei niedrigen Verbrennungstemperaturen	85
Abbildung 3-27:	Festbrennstoffe der Testreihen mit der SWSF	87
Abbildung 3-28:	Einfluss des AV auf CO und NO_x -Emissionen in der SWSF	87
Abbildung 3-29:	CO - und NO -Emission in Abhängigkeit von der Löschkalkdosierung	88
Abbildung 3-30:	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Dosierung und Temperaturprofil der SWSF bei der Rohglyzerinverbrennung	89
Abbildung 3-31:	links: KG-Rohr-Schreddergut (PVC-U als Chlorquelle), rechts: gemischt mit Bettmaterial	92
Abbildung 3-32:	links: HCl -Einbindung mit dem AV mit verschiedenen Probenahmestellen, rechts: HCl -Einbindung durch AV korrigiert (Subtraktion der Minderungseffekte durch Additivstäube in Zyklon, Rauchgaskanal und Wärmeübertragern)	94
Abbildung 3-33:	Theoretischer HCl -Partialdruck über Kalziumchlorid bei stöchiometrischer Gasmischung	95
Abbildung 3-34:	Reaktionsumsatz von SO_2 und HCl mit CaO [34]	95
Abbildung 3-35:	Theoretische Zusammensetzung des Additivs vor und nach Test (Zusam- mensetzung nach gemessenen Schadgasumsätzen bei $\text{Ca}/(\text{S}+0,5\text{Cl}) = 5,4$; Annahme: 100%ige Kalzinierung des Kalksteins)	96
Abbildung 3-36:	Testaufbau zur HCl -Minderung durch Trockenabsorption (2. Stufe des zweistufigen Trocken-Absorptionsverfahrens zur HCl -Minderung)	96

Abbildung 3-37:	Fotos zum Testaufbau der 2. Stufe zur HCl-Minderung (v.l.n.r.): Filterkopf mit Anschlüssen, Filterhülsen und Glaswolle; Fritten zur HCl-Absorption; Balgenzähler zur Volumenerfassung.....	97
Abbildung 3-38:	HCl-Minderung mit zweistufigem Absorptionsverfahren (1.Stufe = AV; 2. Stufe: Glasfaserfilter mit additivreichem Zyklonstaub)	97
Abbildung 3-39:	(Betriebsparameter s. Abbildung 3-38).....	98
Abbildung 3-40:	Bilanzierung des Chlors zur Darstellung (Bilanzglied Feinstäube umfasst auch die Chloreinbindung durch Staubablagerungen in der Peripherie der SWSF)	99
Abbildung 3-41:	Korrosionsrohr mit Korrosionstestflächen vor Test; Kaliumchlorid-Dotierung mit Oxidbildung	104
Abbildung 3-42:	Korrosionsrohre nach Test mit Belagsschichten; Verbrennung von PVC-dotiertem Rapsschrot; unten: Rohr 1 ohne AV; oben: Rohr 2 mit AV $Ca/(S+0,5Cl) = 5,4$	105
Abbildung 3-43:	SE-Bildausschnitte und EDX-Analysen der Linescans (grüne Linie im SE-Bild) der Korrosionsrohre 1 & 2 (Qualitätsstahl mit KCl-Dotierung); Rohr 1 - unbeeinflusste Rauchgaszusammensetzung; Rohr 2 - SO ₂ -freies Rauchgas durch Betrieb des AV	107
Abbildung 4-1:	Emissionsminderung eines SWSF-Kessels zur EBS-Verbrennung (Schema)	119
Abbildung i:	Fehler durch Vernachlässigung des Stickstoffanteils aus Brennstoffstickstoff, Annahme 100-prozentige Umsetzung des Brennstoffstickstoffes zu N ₂	127

Gleichungen

Gleichung 2-1:	Fluidisationszahl	6
Gleichung 2-2:	NO/NO ₂ -Gleichgewicht.....	16
Gleichungen 2-3:	Reaktionsgleichungen des thermischen Pfades der Stickoxidentstehung	17
Gleichung 2-4:	Prompter Pfad der Stickoxidentstehung.....	17
Gleichung 2-5:	N ₂ O-Entstehung	19
Gleichung 2-6:	SO ₂ /SO ₃ -Gleichgewicht.....	19
Gleichung 2-7:	DEACON-Gleichgewicht	21
Gleichung 2-8:	Umrechnung einer Emission (E) auf Bezugssauerstoffkonzentrationen ...	22
Gleichungen 2-9:	Abgasverlust in Abhängigkeit von Luftverhältnis, Heizwert und Rauchgastemperatur bei vollständiger Oxidation des Brennstoffes.....	30
Gleichung 2-10:	Minderungsgrad/Entschwefelungsgrad, Roh = Rohgaskonzentration, Rein = Reingaskonzentration.....	33
Gleichung 2-11:	Neutralisierung von SO ₂ mit CaO.....	34
Gleichung 2-12:	Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak.....	36
Gleichung 2-13:	Ammoniak-Oxidation	36
Gleichung 2-14:	Freisetzung von Chlor durch Sulfatierung von Kaliumchlorid.....	40
Gleichung 2-15:	Chlorfreisetzung bei der Bildung von Natriumferrat.....	40
Gleichung 3-1:	Korrektur der „kalten“ Förderkennlinie mit der Massenbilanz des Tests	45
Gleichung 3-2:	Bestimmung des Teilmassenstromes bei Brennstoffdotierung	46
Gleichung 3-3:	Anpassung der Förderkennlinie an ein neues Gut.....	46
Gleichung 3-4:	Bestimmung des Transferfaktors eines Schadstoffes	46
Gleichung 3-5:	Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes über die Verbrennungs rechnung.....	47
Gleichung 3-6:	Bestimmung des Rauchgasfaktors über die Stickstoffkonzentrations änderung.....	48
Gleichung 3-7:	Bestimmung der Stickstoffanteile in der Verbrennungsluft und im Rauch- gas	49
Gleichung 3-8:	Bestimmung des Wasserdampfanteils über die feuchte und trockene O ₂ -Konzentration	49
Gleichung 3-9:	Rauchgasfaktor als Funktion von O _{2, f&tr} , CO _{2, tr}	50
Gleichung 3-10:	Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes mit dem Rauchgasfaktor....	50
Gleichung 3-11:	Berechnungsbeispiel der Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes über den inerten Stickstoffanteil und den Rauchgasfaktor	50
Gleichung 3-12:	Querschnittsbelastung, Berechnung mit dem leeren Querschnitt	55
Gleichung 3-13:	Leerrohrverweilzeit	60
Gleichung 3-14:	Feuerungswirkungsgrad, berücksichtigte Verlust-Teilwärmern	62

Gleichung 3-15:	Bestimmung der Einzelverluste der Feuerung; x_U = Anteil Unverbranntes (= Glühverlust bei Veraschung im Muffelofen bei 1100 °C).....	63
Gleichung 3-16:	Vergrößerung des Abgasverlustes durch Berücksichtigung des Feuerungswirkungsgrades	64
Gleichungen 3-17:	Die Brennraumkühlung entspricht der Änderung der Brennstoffleistung (bei konstanter Verbrennungstemperatur und konstantem Luftdurchsatz) ...	67
Gleichungen 3-18:	Die Änderung der O_2 -Konzentrationen entspricht der geänderten Brennstoffleistung (bei konstanter Verbrennungstemperatur und konstantem Luftdurchsatz)	68
Gleichung 3-19:	Entstickungsgrad mit dem SNCR-Verfahren	71
Gleichung 3-20:	Berechnung des molaren Additiv-Verhältnisses der SNCR aus den Messwerten der Testreihen.....	71
Gleichung 3-21:	Kalzinierung und Dehydratisierung kalziumbasierter Additive.....	79
Gleichung 3-22:	Bestimmung der freien, molaren Gibbs'schen Reaktionsenthalpie mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung	90
Gleichung 3-23:	Erwärmung des $CaCO_3$	90
Gleichung 3-24:	Reaktionsenthalpie der Kalzinierung von $CaCO_3$	90
Gleichung 3-25:	Erwärmung der Kalzinierungsprodukte CaO und CO_2	90
Gleichung 3-26:	Wärmeenergie der Sulfitbildung.....	91
Gleichung 3-27:	Wärmeenergie der Sulfatbildung.....	91
Gleichung 3-28:	Summe der Wärmeenergien für das AV am Beispiel $CaCO_3$ mit $Ca/S = 3..$	91
Gleichung 3-29:	HCl -Einbindung mit dem Additivverfahren	92
Gleichung 3-30:	Bestimmung des molaren Stöchiometriefaktors bei simultaner Schwefel- und Chloreinbindung	93
Gleichung 3-31:	Spezifische Zyklonstaubmenge als Konstante der zweistufigen Chlorminderung	97
Gleichung 3-32:	„Konkurrenzreaktion“ bei verknapptem Kalkstein im AV	100
Gleichung i:	Bestimmung des feuchten N_2 -Anteils im Rauchgas	125
Gleichung ii:	Bestimmung des feuchten Rauchgasfaktors	125
Gleichung iii:	Berücksichtigung der Schadgase und des Brennstoff- N_2	125

Tabellen

Tabelle 2.1:	Geltungsbereich der anlagenbezogenen Immissionsschutzverordnungen nach Feuerungswärmeleistung, MAYR 2001 in JOOS 2006, S. 892 [18], aktualisiert.	23
Tabelle 2.2:	Übersicht der relevanten Grenzwerte für Biomasse- und Abfallverbrennungsanlagen (Neuanlagen), Bezugssauerstoffkonzentration 11 %, trockenes Rauchgas im Normzustand (273 K; 101,3 kPa) [58], [54]	24
Tabelle 3-1:	Verwendete Additive im SNCR-Verfahren zur Rauchgasentstickung; Reduktionsgleichungen am Beispiel NO; Verdünnung	70
Tabelle 3-2:	Mittelwerte des Korrosionstests bei Rapsschrot + PVC-Verbrennung in der SWSF	105
Tabelle 3-3:	Charakterisierung des Rauchgasinventars mit hohem HT-Korrosionspotential nach dem ChlorOut®-Verfahren, und nach AV mit SO ₂ -freiem Rauchgas ...	109
Tabelle 4-1:	Heizwerte und Maßnahmen zur Realisierung der gewünschten Verbrennungstemperatur	113
Tabelle 4-2:	Brennstoff-, Emissions- und Feuerungsdaten der Rapsextraktionsschrot-Verbrennung in der SWSF (5 MW)	115
Tabelle 4-3:	Emissionsminderung in einer 5 MW SWSF mit den Brennstoffen Rapsextraktionsschrot und Ersatzbrennstoff	116
Tabelle 4-4:	Brennstoff-, Emissions- und Feuerungsdaten der EBS-Verbrennung in der SWSF(5 MW)	117
Tabelle i:	Beispielhafte Emissionen bei der Verbrennung von Rapsextraktionsschrot ..	125

Symbole

Lateinische Symbole

$d_p, d_{p,min}$	μm	(Staub)- Partikeldurchmesser
dt	$h; min; s$	Zeitdifferenz
E	$mg/m^3(N)$	Emission
f	Hz	Frequenz (Motorfrequenz der Förderaggregate)
\bar{f}	Hz	Mittelwert der Frequenz
$f_{RG,f}; f_{RG,tr}$	-	Rauchgasfaktor (\uparrow Glossar)
L	$m^3(N)/kg$	brennstoffspezifisches Luftvolumen zur Verbrennung bei gewähltem Luftüberschuss ($\lambda > 1$)
L_{min}	$m^3(N)/kg$	brennstoffspezifisches, minimal notwendiges Luftvolumen zur Verbrennung ($\lambda = 1$)
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
\bar{m}	kg/s	Mittelwert des Massenstromes
$O_{2, f}$	$m^3/m^3; \%$	feuchte Sauerstoffkonzentration
$O_{2, tr}$	$m^3/m^3; \%$	trockene Sauerstoffkonzentration
\dot{Q}_F	kW	Feuerungswärmeleistung
T	$^{\circ}C; K$	Temperatur
u	-	Fluidisationszahl
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
$V_{RG,f}$	$m^3(N)/kg$	brennstoffspezifisches, feuchtes Rauchgasvolumen
$V_{tr, min}$	$m^3(N)/kg Br$	trockenes, minimales Rauchgasvolumen (bei: $\lambda = 1$)
V_{H_2O}	$m^3(N)/kg Br$	Wasserdampfvolumen
w_0	m/s	Leerrohr-/Leerraumgeschwindigkeit (mittlere Gasgeschwindigkeit bezogen auf den leeren durchströmten Querschnitt)
$w_{0,L}; w_{0,A}$	m/s	Lockerungs-, Austragspunkt (Betriebsbereichsgrenzen für ein Wirbelbett)
x_i	kg/kg	Masseanteil der Komponente $i = m_i/m_{Gesamt}$ (Feststoffe)
y_i	m^3/m^3	Volumenanteil der Komponente $i = V_i/V_{Gesamt}$ (gasförmige Stoffe)

Griechische Symbole

η	-	Wirkungsgrad eines Verfahrens (Nutzen zu Aufwand)
φ	-	Reziproker Wert der Verbrennungsluftzahl $\Phi = 1/\lambda$
λ	-	Verbrennungsluftverhältnis (Glossar)
ρ	$kg/m^3; kg/m^3(N)$	Dichte, Normdichte
σ	(Maßeinheit der Stichprobe)	Standardabweichung

Maßeinheiten

°C	Grad Celsius
bar	Bar
Hz	Herz
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
m ³	Kubikmeter
m ³ (i.N.)/m ³ (N)	Normkubikmeter (bei: 273,15 K; 101325 Pa)
MW	Megawatt
Pa	Pascal
s	Sekunde

Indizes

F	Feuerung
Br	Brennstoff
L	Luft
RG	Rauchgas
FB	Freeboard
BK	Brennkammer
f	feucht
th	thermisch
tr	trocken
U	Unverbranntes
WB	Wirbelbett

Abkürzungen

AV	Additivverfahren
BHF	Bettheizfläche
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
Eco	Economiser, Speisewasservorwärmer
EDX	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
HT-Korrosion	Hochtemperatur-Korrosion
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LEA	Low Excess Air
LuVo	Luftvorwärmung
NO/NO ₂ /NO _x	Stickstoffoxid/-dioxid/-oxide
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rezigas	Rezirkulationsgas (rezirkulierendes Rauchgas)
SCR	Selective-Catalytic-Reduction
SE-Bild	Sekundärelektronen-Bild (topographische Abbildung der Materialoberfläche mit dem REM)
SNCR	Selective-Non-Catalytic-Reduction
SWSF	Stationäre Wirbelschichtfeuerung
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TM	Trockenmasse
WÜ	Wärmeübertrager
2stufTAV	zweistufiges Trocken-Absorptionsverfahren

1 Einleitung

Die technische Verbrennung hat heute für unsere Gesellschaft zwei wesentliche Aspekte. Sie ist die wichtigste Technologie zur Energiewandlung mit dem Ziel der Elektrizitäts- und Wärmebereitstellung, und wird zunehmend zur thermischen Abfallbehandlung eingesetzt.

Die Bereitstellung von Strom und Wärme ist ein ressourcenbeanspruchender Prozess. Neben verlustbehafteter Erzeugung, Transport und Nutzung von Strom und Wärme, tragen der verschwenderische Umgang mit Energie durch den Verbraucher, sowie neue Mitstreiter in der globalen Industrie- und Wirtschaftslandschaft zur beschleunigten Aufzehrung der fossilen Primärenergieträger der Erde bei.

Verstärkt wird deshalb versucht die nationalen Energiewirtschaften auf zusätzliche, nicht-fossile Säulen zu stellen. Dies kann durch Nutzung regenerativer Energien nachhaltig, umweltfreundlich und unabhängiger vom internationalen Ölmarkt geschehen. Unter den regenerativen Energien kann Biomasse als Brennstoff in Feuerungssystemen genutzt werden. Biomasse ist ein Flächenprodukt. Anbau, Ernte und Transport haben einen entscheidenden Einfluss auf die Ökonomie und die Größe einer Biomassefeuerung. Biomassefeuerungen sind deshalb für dezentrale Systeme im kleinen Leistungsbereich geeignet.

Auch Abfälle, insbesondere der kommunale Hausmüll, sind Flächenprodukte. Seit etwa 100 Jahren werden Abfälle in Europa großtechnisch verbrannt. Eine Konsequenz aus ihrer gesundheitlichen Bedenklichkeit. Die marktwirtschaftliche Entwicklung des letzten Jahrhunderts, hin zur Massenproduktion von Konsumgütern, hat die Abfälle der zivilisierten Gesellschaften verändert. Abfälle haben neue Eigenschaften. Sie sind heute wertstoff- und heizwertreich. Diese Veränderungen haben Eingang in die deutschen Gesetze gefunden, die nach der Rohstoffrückgewinnung die Verbrennung der Abfälle vorsieht. Mit der Inertisierung, Hygienisierung und Volumenreduktion der Abfälle durch den Verbrennungsprozess soll so die Idee einer nachsorgefreien Deponie umgesetzt werden.

Die vorgestellten Brennstoffe Biomasse und Abfall haben neben ihrem kalorischen Wert, durch natürliche oder technologische Prozesse angereichert, Stoffe inne, die bei der Verbrennung als unerwünschte Emission frei werden und des Weiteren zur rauchgasseitigen Korrosion des Feuerungssystems führen können.

Um uns und unsere Umwelt vor dem schädlichen Einfluss der Emissionen zu schützen, kommen bei der Genehmigung und dem Betrieb von Feuerungssystemen verschiedene administrative Instrumente (Emissionsgrenzwerte, Störfall- und Überwachungsvorschriften, Umweltverträglichkeitsprüfung) zur Anwendung. Zur Emissionsminderung sind zahlreiche, technisch bewährte Verfahren bekannt. Meist sind diese Verfahren aber sehr aufwendig und für Feuerungen kleiner Leistungsbereiche deshalb ökonomisch nicht sinnvoll.

In der vorliegenden Arbeit sollen zwei, an die Brennstoffe Biomasse und Abfall angepasste, Emissionsminderungskonzepte für eine stationäre Wirbelschichtfeuerung als dezentrale Feuerung vorgestellt werden. Weiterhin sollen die durch das Konzept entstehenden positiven Effekte auf den Betrieb des Wirbelbettes und die rauchgasseitige Korrosion aufgezeigt

werden. Das auf Grundlage experimenteller Untersuchungen entwickelte innovative Konzept ist derzeit noch nicht Stand der Technik.

Die hier angesprochenen Thematiken der Energieversorgung und der Abfallverbrennung werfen viele Fragen auf und werden derzeit kontrovers diskutiert. ...In welchem Zeitraum und auf welchem Weg ist die Umstellung der Elektrizitätsversorgung einer Industrienation mit regenerativen Energien realistisch? Wie sichert man international eine ökologisch sinnvolle Biomasseproduktion? Auf welche Weise wird die Aufwertung von Hausmüll zur erneuerbaren Energie die Abfallwirtschaft verändern? Wer kann sich welche Emissionsgrenzwerte leisten? ... etc.

Der Autor ist sich des Diskussionsstandes hierzu bewusst. In der folgenden Arbeit soll ausschließlich der verfahrenstechnische Aspekt der Rauchgasbehandlung bei der Biomasse- und Abfallverbrennung Gegenstand der Untersuchungen sein.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis der Arbeit besprochen. Nach folgend wird dabei auf den Stand der Technik bei Feuerungen und Emissionsminderung im kleinen Leistungsbereich eingegangen. Als Forschungsgegenstand dieser Arbeit wird die stationäre Wirbelschichtfeuerung (SWSF) mit dem Betriebskonzept des Lehrstuhls für Umwelttechnik vorgestellt. Der Charakterisierung der relevanten Emissionen folgt ein Überblick ausgewählter Verfahren zur Emissionsminderung.

2.1 Dezentrale Energiesysteme, Biomasse, Abfall

Dezentrale Energiewandlung heißt verbrauchernahe Energiewandlung mit dem Ziel der Strom- und Wärmeerzeugung. Im Fokus dieser Arbeit stehen dabei Feuerungssysteme. Hier kann die Stationäre Wirbelschichtfeuerung als Erfolg versprechende Technologie angewendet werden.

Der in dieser Arbeit favorisierte Leistungsbereich von 0,1 - 50 MW für den Einsatz der SWSF als dezentrale Anwendung zur Biomasse- und Abfallverbrennung resultiert aus zwei Umständen. Im Vergleich zu Kleinf Feuerungen (Feuerungsleistung $< 0,1$ kW), die - mit Regelbrennstoffen betrieben - eine standardisierte, konstruktiv einfache Anlagentechnik besitzen, ist die Wirbelschichttechnik technologisch aufwendiger und in Anschaffung und Betrieb kostenintensiver. Eine SWSF kann nicht als Konkurrenz zu Kleinf Feuerungen (Raumwärmeezeugung) betrieben werden. Wie eingangs angesprochen, wirken die Bezugskosten bei Brennstoffen mit geringer Energiedichte, zu denen Biomasse und Abfälle gehören, limitierend auf die obere Leistungsgröße; je nach Brennstoff ist die Feuerungsleistung auf 10-100 MW begrenzt. Es gelten zudem verschärfte Grenzwerte für Biomassefeuerungen mit einer Leistung größer 50 MW (vgl. 13. BImSchV Großfeuerungen und Gasturbinenanlagen).

Unter dem weit gefächerten und international unterschiedlich gehandhabten Begriff Biomasse können im weitesten Sinn Energieträger aus Zoo- und Phytomasse verstanden werden [55].

Als zweckmäßig erweist sich folgende Untergliederung:

- Halmartige Biomasse (Stroh und Landschaftspflegematerial)
- Holzartige Biomasse (Waldrest-, Schwach-, Alt-, Industrierestholz)
- Biogassubstrate (Rückstände aus der Landwirtschaft, Landschaftspflegematerial...)
- Klärgas
- Deponiegas
- Energiepflanzen [50].

Nicht zu verwechseln ist diese Auflistung mit den in der Biomasseverordnung (BiomasseV) benannten Stoffen, die im Sinne des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) als förderungswürdig eingestuft sind. Hier sind insbesondere Klär- und Deponiegas, Hafenschlick, belastetes Altholz und Siedlungsabfälle von der Förderung ausgenommen. Hier gilt das Ausschließlich

keitsprinzip. Als förderungswürdig werden nur Anlagen genehmigt, die für anerkannte Biomasse (nach EEG) konzipiert sind und mit dieser befeuert werden. Aktuelle Überlegungen, diese Positivliste der Biomasse zu erweitern bzw. das Ausschließlichkeitsprinzip zu moderater zu gestalten (ungeförderte Mitverbrennung nicht anerkannter Biomasse), rücken auch Reststoffe, die bei Weiterverarbeitung landwirtschaftlicher Produkte anfallen, in ein attraktiveres Umfeld. Hier sind zum Beispiel Reststoffe aus den Produktionslinien der Pflanzenöl-, Biokraftstoff-, Zucker- und Alkoholherstellung zu nennen. Die oben angeführte Liste könnte also um

- biogene Reststoffe (aus der Verarbeitung landwirtschaftlicher Produkte)

erweitert werden. Hierzu zählt auch der gewählte Testbrennstoff Rapsextraktionsschrot aus der Pflanzenölproduktion (s. Kapitel 3).

Werden gasförmige und flüssige Bioenergieträger vorwiegend in Motor-BHKWs genutzt, so ist die Hauptanwendung fester Bioenergieträger in Heizwerken und Haushaltsfeuerungen – also bei der Wärmeerzeugung zu finden. In kleinerem Umfang wird mit diesen Festbrennstoffen Elektrizität mit Dampfkraft- oder ORC-Prozessen erzeugt.

Als Abfälle sollen hier, übereinstimmend mit der 17. Bundes-Immissionsschutzverordnung (17. BImSchV), alle Stoffe gemeint sein, die nicht in Anhang 1.2 der 4. BImSchV [52] bzw. unter §1 (3) 1-7 der 17. BImSchV [53] genannt sind.

2.2 Die stationäre Wirbelschicht als dezentrales Feuerungskonzept

Die Abbildung 2-1 zeigt den Stand der Technik von festbrennstofftauglichen Feuerungssystemen.

2.2.1 Rostfeuerungen

Die Rostfeuerung ist derzeit die Hauptanwendung im Leistungsbereich von 1 bis 30 MW. Deswegen wird ihre Funktionsweise als Vergleich zur SWSF an dieser Stelle näher ausgeführt.

Feuerungen, die eine Brennstoffschüttung horizontal oder mit Schrägneigung (Festbett) durchwandert, werden als Rostfeuerungen bezeichnet. Der Brennstoff wird von unten durch die freie Rostfläche (Primärluft) und oberhalb der Brennstoffschüttung (Sekundärluft) mit Verbrennungsluft versorgt. Für die Qualität der Verbrennung ist die Versorgung des Brennstoffkornes mit Verbrennungsluft von entscheidender Bedeutung. Diese wird durch eine konstante Brennstoffschichthöhe (konstanter Strömungswiderstand) und ein eng definiertes Brennstoffkornspektrum (Gleichkornschüttung) erreicht.

Die Teilprozesse einer Verbrennung: Trocknung, Entgasung/Pyrolyse, Oxidation der Pyrolysegase und Ausbrand (Oxidation des fixen Kohlenstoffes) finden am Einzelkorn und, für die gesamte Brennstoffschüttung (zeitlich) aufeinander folgend, beim Durchwandern des Feuerraumes statt. Die Wärmeübertragung zwischen den endothermen Zonen (Trocknung, Entgasung, Pyrolyse) und exothermen Zonen (Verbrennung) ist von besonderem konstruktivem Interesse bei der Ausbildung von Rost und Feuerungsgewölbe.

Bewährt haben sich Roste für Brennstoffe wie Kohle, Holz, Biomasse und Siedlungsabfälle. Die Vielzahl der Rostvarianten (Stufen-, Schub-, Plan-, Wander-, Schüttel-, Walzenrost) ist für unterschiedliche Brennstoffe optimiert. Die Rostfeuerung kann sehr grobstückige Brennstoffe (Kantenlängen bis 350 mm) umsetzen, neigt dann aber zu unsauberer Verbrennung. Dies ist der Heterogenität der Brennstoffschüttung geschuldet.

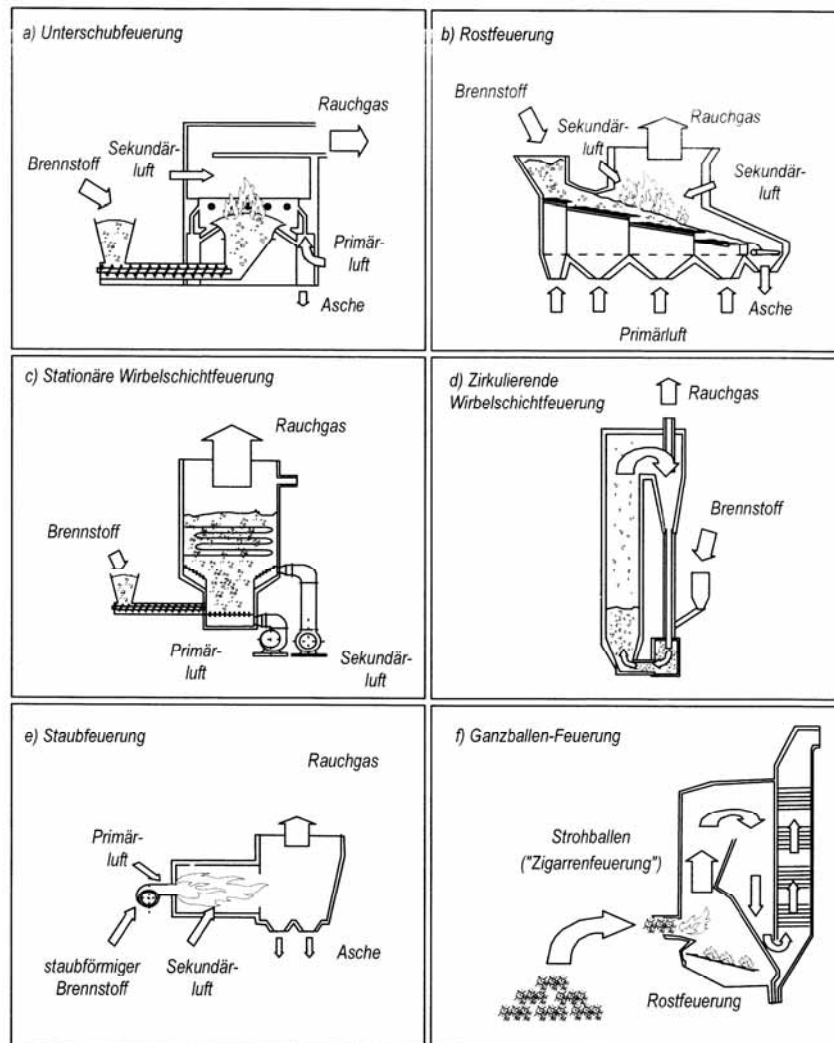
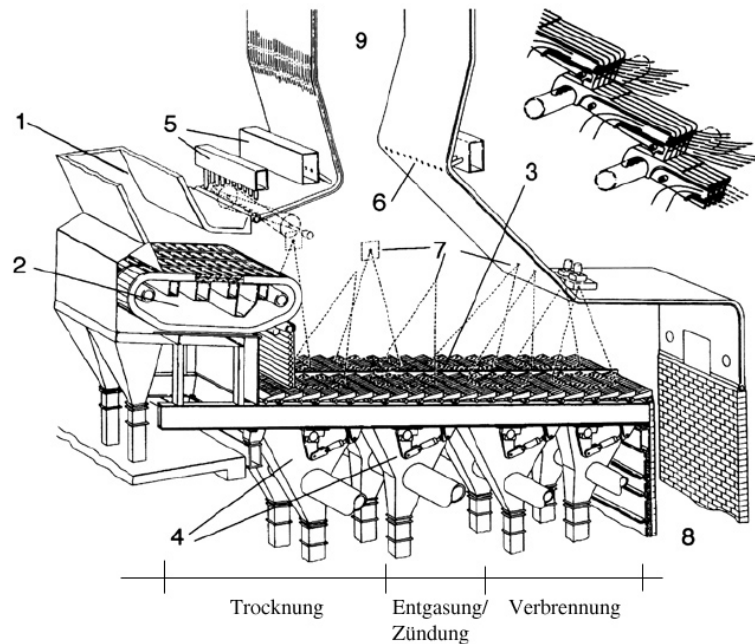


Abbildung 2-1: Feuerungskonzepte [20]

Lokaler Sauerstoffmangel und Temperaturspitzen sind die Quelle (vermeidbarer) Emissionen (s. Abschnitt 2.5.2: Primäre Maßnahmen zur Emissionsminderung) und erhöhen das Korrosionspotential des Rauchgases (CO-Korrosion, s. Abschnitt 2.6). Eine Gegenmaßnahme stellt das Wenden und Schüren des Brennstoffes mit beweglichen Rostelementen (Schub-, Walzen- und Schüttelroste) dar. Prinzipiell sind bewegte Rostelemente störungsanfälliger und neigen beim Einsatz von Brennstoffen mit niedrig schmelzenden Aschen zum Verkleben. Die bei der Nutzung halmartiger Brennstoffe mit niedrigem Ascheschmelzpunkt notwendige, niedrige Verbrennungstemperatur kann zu hohen CO-Emissionen führen.

Die Abbildung 2-2 zeigt eine Vorschubrostfeuerung zur Abfallverbrennung. Der feuchte Brennstoff Abfall (Wasseranteil bis zu 40 %) erfordert die Ausbildung des Feuerungsgewölbes als Gegenstromfeuerung. Die heißen Rauchgase aus der Verbrennungszone überströmen die feuchte Abfallschüttung und ermöglichen durch den Wärmeeintrag die Entgasung und Trock-

nung am Beginn des Rostes. Die schürende Wirkung der beweglichen Rostelemente unterstützt Zündung und Ausbrand des Abfalls.



- | | | |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| 1 Fülltrichter | 4 Primärluftzufuhr | 7 Temperaturwächter |
| 2 Beschickungsrost | 5 Luftkanäle | 8 Aschetrichter |
| 3 Vorschubrost | 6 Sekundärluftdüsen | 9 Rauchgaskanal |

Abbildung 2-2: Vorschubrost zur Müllverbrennung mit mechanischem Antrieb der Roststäbe Fa. EVT, [12] in [42] bearbeitet

2.2.2 Wirbelschichtfeuerungen

Wird eine Partikelschüttung von einem Fluid durchströmt, können sich nach Überschreiten einer bettspezifischen Gasgeschwindigkeit (Lockerungspunkt) die Partikel gegeneinander frei bewegen. Das Partikelkollektiv fluidisiert und erhält einen flüssigkeitsähnlichen Charakter. Solche Wirbelbetten (Pseudoflüssigkeiten) können kalt oder heiß, als Feuerung oder Vergaser betrieben werden.

Mit steigender Gasgeschwindigkeit erhöht sich die Expansion des Wirbelbettes, bis schließlich beim Austragspunkt die Fluidisation in eine pneumatische Förderung wechselt.

Durch die Kenngrößen Lockerungs- und Austragspunkt eines Partikelkollektivs ($w_{0,L}$, $w_{0,A}$) lässt sich der Betriebsbereich einer Wirbelschicht eingrenzen (s. Abbildung 2-3). Bildet man den Quotienten aus der Gasgeschwindigkeit während des Betriebes w_0 und der Lockerungsgeschwindigkeit $w_{0,L}$ (Minimalfluidisation), so erhält man die Fluidisationszahl u (s. Gleichung 2-1). Sie ist eine dimensionslose Kennzahl für den Betrieb eines Wirbelbettes.

$$u = \frac{w_0}{w_{0,L}}; [-]$$

Gleichung 2-1: Fluidisationszahl

Bei einer zirkulierenden Wirbelschicht ist die Gasgeschwindigkeit so gewählt, dass ein Umlauf des Bettmaterials erzielt wird (s. Abbildung 2-3). Im Gegensatz dazu verbleibt bei einer stationären Wirbelschicht das Bett im Reaktorgefäß. Neben diesen beiden atmosphärischen Wirbelschichttechnologien gibt es die druckaufgeladene Wirbelschichttechnologie. Sie werden als festbrennstoffbetriebene Brennkammer in Gasturbinenprozessen angewendet. Diese Technologie befindet sich aufgrund der nicht gelösten heißen Gasreinigung zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch im Entwicklungsstadium.

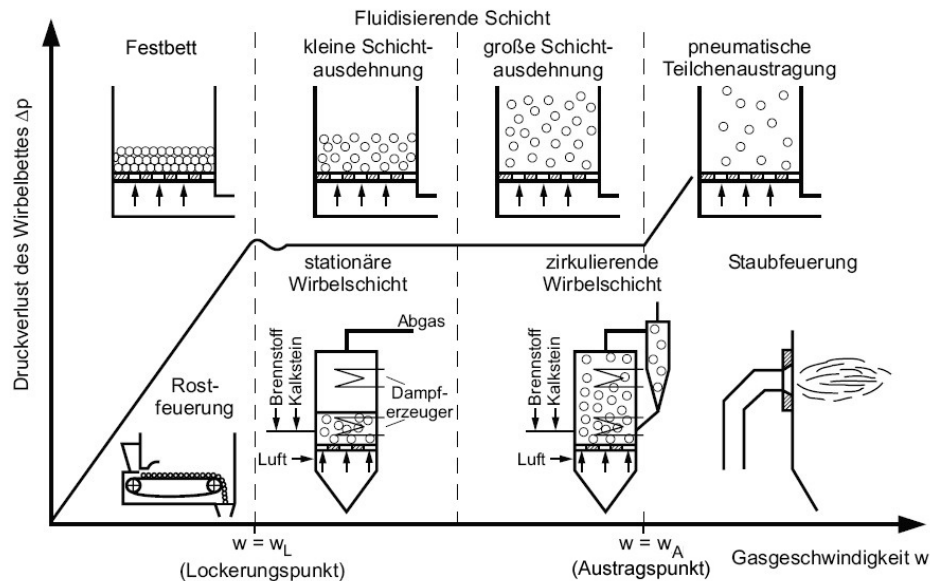


Abbildung 2-3: Einteilung der Feuerungen nach der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit, [42] bearbeitet

Die Abbildung 2-3 zeigt, wie sich die oben genannten Feuerungen aufgrund der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeiten einteilen lassen. Mit steigendem Gasdurchsatz steigt auch die mögliche Feuerungswärmeleistung. Im Bereich hoher Feuerungsleistungen werden deshalb vorwiegend Staubfeuerungen eingesetzt.

2.2.3 SWSF-Anlage der Universität Rostock

Das emissionsarme Betriebskonzept der SWSF am LS Umwelttechnik unterscheidet sich vom Stand der Technik.

SWSF werden üblicherweise ähnlich einer Rostfeuerung betrieben. Dazu wird der Brennstoff auf das unterstöchiometrisch betriebene Bett gefördert. Die entstehenden Pyrolysegase zünden oberhalb der Wirbelschicht und erreichen beim Ausbrand Temperaturen von über 1000 °C. Das Temperaturprofil einer solchen Feuerung wird durch die Zumischung von Sekundärluft und abgekühltem Rauchgas (Rezi-Gas), also durch direkte Kühlung kontrolliert.

Die Abbildung 2-4 zeigt das R&I Schema der SWSF am LS Umwelttechnik. Das Funktionsprinzip der Anlage lässt sich anhand der Kriterien: Time, Temperature & Turbulence charakterisieren.

Das im Reaktorgefäß erzeugte hoch expandierte Wirbelbett (typische Fluidisationszahlen $u = 5...7$) gewährleistet eine hohe Durchmischung von Brennstoff und Luft und eine Vergleichmäßigung der Temperatur. Das Bett ist ein Spezialkies mit definierter Kornverteilung und einem mittleren Korndurchmesser von ca. 850 μm . Der Brennstoff wird von unten in das Wirbelbett gefördert. Aufgrund seiner geringen Dichte im Vergleich zur Wirbelbettdichte durchwandert der Brennstoff das Wirbelbett von unten nach oben (Archimedisches Prinzip). Dabei wird er mechanisch und thermisch aufbereitet und verbrannt. Durch die so erreichte verlängerte Verweilzeit kann der Brennstoff vollständig im Wirbelbett oxidiert werden (fast vollständiger Stoffumsatz). Die Verbrennung kann so im Wirbelbett forciert werden. Durch die Verbrennung innerhalb der Wirbelschicht kann sich keine offene Flammenfront ausbilden. Man spricht hierbei auch von flammenloser Verbrennung. Die in Flammenfronten vermehrt auftretenden Schadstoffe können so verhindert werden (s. Abschnitt 2.3.3). Die Brennstoffe Biomasse und Abfall besitzen eine kleinere Dichte als das fluidisierte Wirbelbett und erfahren aufgrund des Eintragsortes den für den kontinuierlichen Betrieb notwendigen Auftrieb. Für Brennstoffe mit höherer Dichte als das Wirbelbett (z. B.: Klärschlämme, Rohbraunkohle) ist dieses „Konzept des unteren Brennstoffeintrags“ nicht sinnvoll.

Der sich an die Brennkammer anschließende, konisch aufweitende Freiraum (Freeboard) dient zur Verminderung der Gasgeschwindigkeit und als Ausdehnungsraum für das expandierende Bett. Über diesen Weg verlässt das entstehende Rauchgas zusammen mit Brennstoffasche und Bettabrieb die Feuerung. Im angeschlossenen Heißgaszyklon erfolgt eine Grobstoffabscheidung. Das Ziel: vollständiger Ausbrand des Brennstoffs bei Erreichen der Wirbelbettoberfläche, kann anhand der Bett- und Freeboardtemperatur überprüft werden. Findet die Verbrennungsreaktion im Wirbelbett statt, kann die mittlere Gastemperatur im Freeboard aufgrund des Verlustwärmestromes über die Mantelfläche nur kleiner als die Wirbelbetttemperatur sein. In der Testpraxis gilt: Freeboardtemperatur kleiner bzw. gleich der Wirbelbetttemperatur.

Von besonderem Interesse ist das Temperaturprofil in der Wirbelschicht. Am Lehrstuhl Umwelttechnik wird ein gleichmäßiges Temperaturprofil über die gesamte Höhe des Wirbelbettes angestrebt. Hierdurch lässt sich ein definiertes, einheitliches Reaktionsmilieu für die Verbrennungsreaktion erzeugen. Das Temperaturniveau ist innerhalb bestimmter Grenzen frei wählbar. Dieses angestrebte, gleichmäßige Temperaturprofil unterscheidet sich von denen nach dem Stand der Technik betriebenen Wirbelschichtfeuerungen (s. Absatz Wirbelschichtfeuerungen). Diese Betriebsphilosophie ist Teil des Emissionsminderungskonzeptes (s. Kapitel 4).

Die untere Temperaturgrenze ist – durch die Entgasungszeit des Brennstoffkorns, die Zündtemperatur und Zündgeschwindigkeit der Pyrolysegase sowie der Brennstoffkorngröße und dessen Abbrandzeit vorgegeben – eine brennstoffspezifische Temperatur. Wird eine kritische Temperatur unterschritten, reicht die Verweilzeit des Brennstoffes – (bei einem gewählten Wirbelschichtvolumen) – nicht aus, um Trocknung, Entgasung, Zündung und Oxidation des Brennstoffes zu ermöglichen. Aufgrund der verringerten Wärmefreisetzung im Wirbelbett kühlt dieses aus. Die Verbrennung verlagert sich ins Freeboard. Dabei kommt es zur Ausbildung von Flammenfronten durch Zündung der Pyrolysegase aus der Wirbelschicht. Bei der weiteren Auskühlung des Bettes wird der Brennstoff nicht mehr ausreichend aufbereitet. Die Zündung der brennbaren Gase im Freeboard bricht ab. Die Verbrennung kommt zum Erliegen. Neben

dieser verfahrenstechnischen unteren Grenze ist bei der Verbrennung von Abfällen eine Mindesttemperatur von 850 °C gefordert. Die obere Temperaturgrenze kann durch den Ascheschmelzpunkt des Brennstoffes sowie durch simultan betriebene Rauchgasbehandlungsverfahren begrenzt sein.

Flexibilität hinsichtlich des Brennstoffbandes ist für Abfall- und Biomassefeuerungen eine attraktive Eigenschaft, da hier saisonal verschiedene Materialien anfallen können.

Hier kann die SWSF als Vielstofffeuerung überzeugen. Problemlos können feste, flüssige, gasförmige, pastöse, hochviskose Brennstoffe und im Besonderen: Schlämme und niederkalorische Brennstoffe verbrannt werden. Neben dem breiten Brennstoffband bietet eine Wirbelschichtfeuerung hervorragende Wärmeauskopplungsmöglichkeiten im Wirbelbett aufgrund der Partikelkonvektion.

Des Weiteren bietet sie das Potential einer emissionsgeminderten Verbrennung, das Gegenstand dieser Arbeit ist. Wie alle Feuerungen benötigt eine SWSF eine Brennstoffaufbereitung bezüglich der Korngröße.

Die ökonomische Berücksichtigung des erhöhten Verschleißes durch die abrasive Wirkung des Bettes und die Notwendigkeit eines Bettmanagements bei der Verwendung störfstoffhaltiger Brennstoffe sind als Herausforderungen dieser Technologie zu nennen.

2.2.4 Ausrüstung der SWSF-Testanlage

Der offen ausgeführte Düsenboden der SWSF verfügt über Brenngas- und Luftdüsen, die mit Verdichtern (V1, V2) beliefert werden (s. Abbildung 2-4). Flüssige und hochviskose Brennstoffe können mit den Pumpen P1 und P2 über eine gekühlte Eintragsdüse in das Wirbelbett gefördert werden. Die Festbrennstoffe werden über ein Schleusensystem in den Vorlagebehälter des Schneckenförderers H1 eingebracht und gegen den Druck des Wirbelbetts in die Brennkammer gefördert. Für die Dosierung von Additiven ist ein weiterer Schneckenförderer (H2) am Freeboard installiert. Die im Zyklon (F1) abgeschiedenen Partikel können mit einem Staubbehälter (B1) ausgeschleust werden. Das Rauchgas passiert vor dem Kamin zwei in Reihe geschaltete Gegenstrom-Wärmeübertrager (W1 & W2), mit denen wahlweise Luft und/oder Brenngas vorgewärmt werden kann.

Die SWSF-Anlage ist ca. 5,5 m hoch, auf drei Ebenen begehbar und mit Schaugläsern zur visuellen Kontrolle der Verbrennung ausgerüstet. Die installierte Messtechnik erlaubt die Überwachung der Fluidisation, der Verbrennung, der Rauchgaszusammensetzung sowie die Bilanzierung aller Massen- und Energieströme im System SWSF.

Als Sensoren für die Temperaturmessung werden Mantelthermoelemente eingesetzt. Für die Erfassung des angesprochenen Temperaturprofils im Wirbelbett sind über die Höhe des Bettes fünf Temperaturmessstellen eingerichtet (TIR 101-105). Zur Kontrolle der Rauchgastemperatur wird die Freeboardtemperatur am Messpunkt TIR 106 erfasst. Sie gibt Aufschluss über evtl. Nachreaktionen bzw. eine Verlagerung der Verbrennungsreaktion aus der Wirbelschicht in den Freiraum.

Die piezoelektrische Differenzdruckmessung über die Wirbelschicht (PDIR 201) gibt Aufschluss über den Zustand des Wirbelbettes. Am Freeboardauslass werden die Gaskonzen-

trationen des Rauchgases gemessen. Die feuchte O_2 -Konzentration wird prozess- und zeitnah direkt im Rauchgas mit einer Zirkoniumoxid-Sonde ermittelt.

Zur photometrischen bzw. paramagnetischen Analyse der Rauchgaszusammensetzung wird ein Teilstrom abgesaugt und aufbereitet. Die resultierende Signalverzögerung erfordert eine Korrektur (Zeitverschiebung) der Messdaten.

Die Steuerung des Luftvolumenstromes (Fluidisationsmedium und Verbrennungsluft) erfolgt durch Drosselung mit einem Motorventil bei konstanter Verdichterleistung. Die Motoren der Brennstoff-Förderaggregate werden mit Hilfe von Frequenzumrichtern betrieben und gesteuert.

Das Kernstück des Prozessleitsystems ist der Interbus S (Fa. Phoenix Contact) in dem die aufgezeigten Sensoren (Messeinrichtungen) und Aktoren (Stellglieder) der SWSF-Anlage integriert sind. Ein Bildschirmfoto der Prozessvisualisierung des angeschlossenen Leitrechners zeigt Abbildung 2-5.

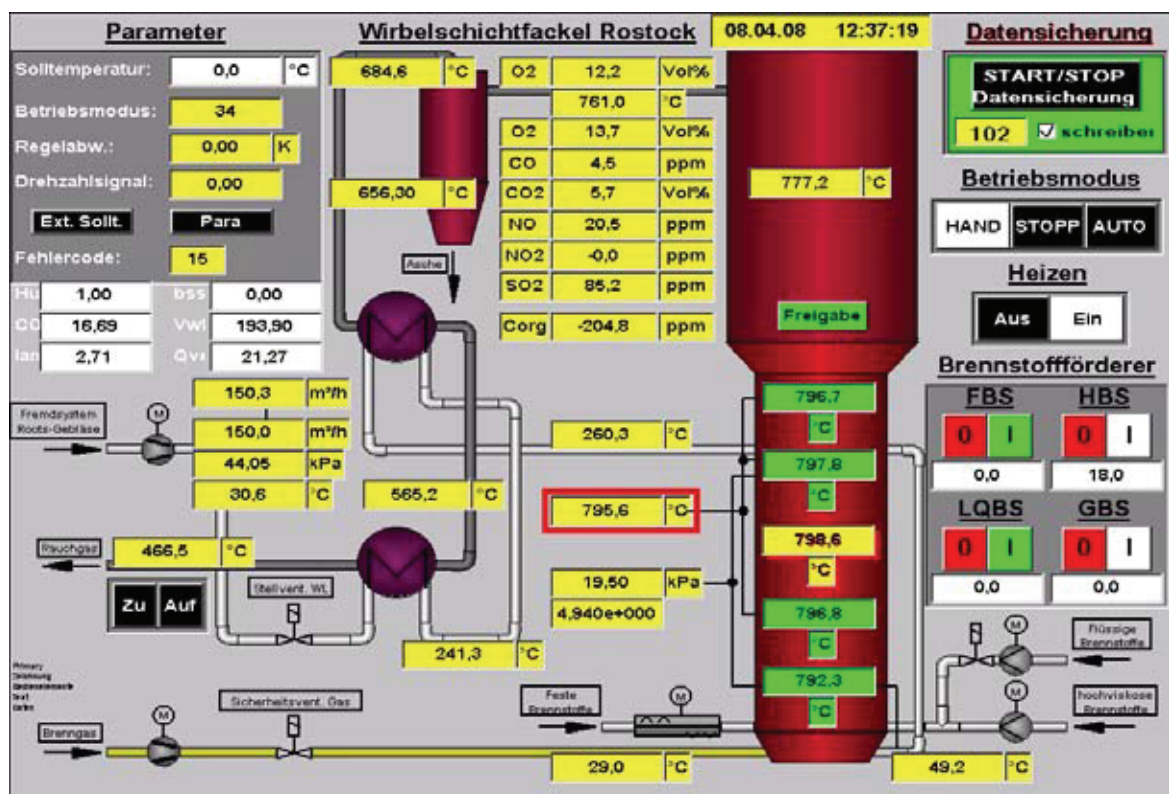


Abbildung 2-5: Prozessvisualisierung am Leitrechner der SWSF-Anlage

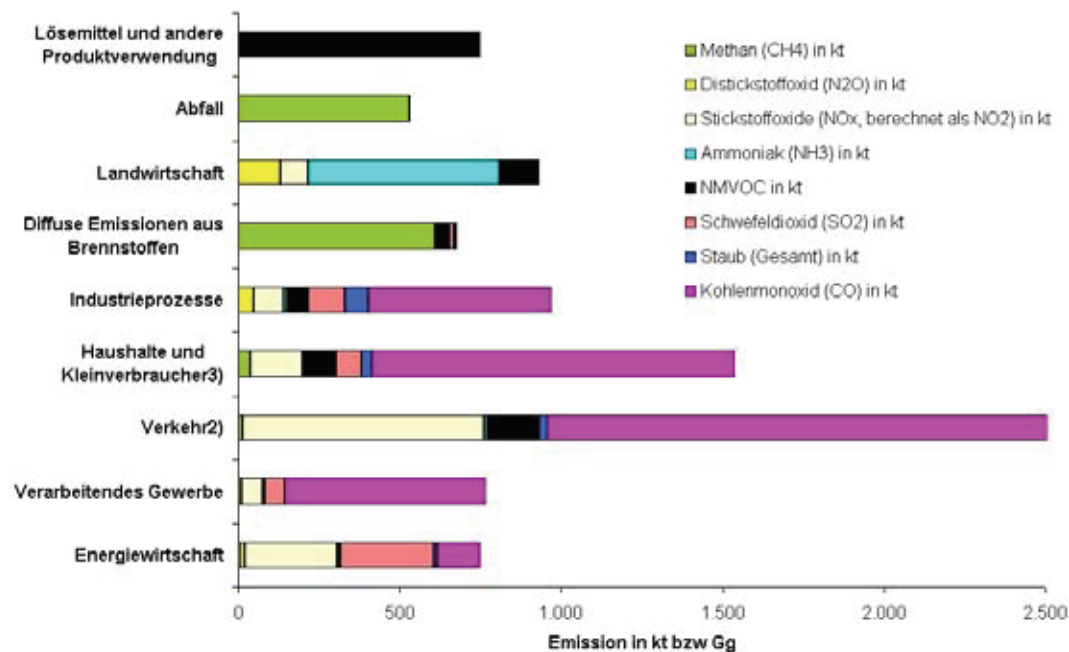
Hier sind alle relevanten Betriebsparameter für die Steuerung des Verbrennungsprozesses zusammengefasst.

Die Bedienungsoberfläche ermöglicht dem Anlagenfahrer, neben der manuellen Ansteuerung von Frequenzumrichtern der Eintragssysteme und dem Motorventil der Luftstrecke, den automatisierten, temperaturgeführten Betrieb. Fortlaufend werden im 5-Sekunden-Takt alle Messwerte und Ausgabesignale in einer Textdatei protokolliert und gesichert. Eine tabellarische Übersicht zu den in dieser Arbeit benutzten Messwerten aus Abbildung 2-4 ist mit Anhang A beigelegt.

2.3 Emissionen

Emissionen sind (hier) die von Feuerungsanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen. Hierzu zählen gasförmige und staubförmige Stoffe anorganischer und organischer Natur.

Die Abbildung 2-6 zeigt die Emissionsverteilung auf verschiedene Quellgruppen in Deutschland für das Jahr 2005. Zu erkennen ist, dass Verbrennungsprozesse die Hauptursache für die anthropogen verursachten Emissionen sind. Der Emissionsanteil durch Haushaltsfeuerungen und den Verkehr übersteigt den Anteil der Energiewirtschaft um Faktor 2 bzw. 3. Dies ist zum einen durch die Anzahl der kleinen Feuerungssysteme (Haushaltsfeuerungen, Fahrzeuge) und ihrem kleineren Wirkungsgrad begründet. Kohlenmonoxid, Stickoxide und Schwefeldioxide sind als Hauptemissionen aus den Verbrennungsprozessen zu erkennen.



NMVOC Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (engl. Non Methane Volatile Organic Compounds)

2) ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr

3) mit land- und forstwirtschaftlichem Verkehr sowie Militär

Abbildung 2-6: Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe nach Quellgruppen in Deutschland 2005 aus UBA Datenmaterial

2.3.1 Emissionen und Anlagengröße

Kleine Feuerungssysteme erzeugen, im leistungsbezogenen Vergleich mit großen Systemen, mehr Emissionen. Der Zusammenhang zwischen Anlagengröße und Emissionen verknüpft sich über den Wirkungsgrad der Anlagen und hat wärmetechnische, wirtschaftliche und betriebliche Gründe.

So steigen die spezifischen Verluste kleiner Systeme naturgemäß, da mit kleinerer Leistung und Baugröße stets ein erhöhter spezifischer Wärmeverlust über die Anlagenmantelfläche stattfindet. Dies ist dem größeren Verhältnis von Oberfläche zu genutztem Volumen bei kleinen Systemen geschuldet. Auch bei Einzelkomponenten (Pumpe, Turbine, Elektromotor)

sind erhöhte Verluste mit kleinerer Kapazität verknüpft. Ein kleinerer Wirkungsgrad muss bei vergleichbarer Nutzleistung durch erhöhte Brennstoffleistung (bzw. elektrische Leistung) kompensiert werden. Aufgrund dieses emissionsbehafteten Mehraufwandes erzeugen kleine Systeme bezogen auf die Nutzleistung mehr Emissionen als große.

Weiter führt der instationäre Betrieb von kleinen Anlagen, wie z. B. Haushaltsfeuerungen (bis zu 200 Brennerstarts pro Tag) zu höheren Emissionen, im Vergleich zum kontinuierlichen Betrieb von Heizwerken. Aufgrund der leistungsbezogenen, höheren Investitionskosten kleiner Anlagen sind den Wirkungsgrad erhöhende Maßnahmen und zusätzliche (sekundäre) Emissionsminderungsverfahren wirtschaftlich meist nicht tragbar.

Diese Argumente sprechen für den Betrieb von Großfeuerungen. Erhöhte Umweltbelastungen durch den enormen logistischen Aufwand für die Brennstoffversorgung und die Infrastruktur eines Großkraftwerkes schmälern allerdings dessen Bilanz. Die Vorteile dezentraler Anlagen liegen in der Nutzung von örtlich anfallender Biomasse und Reststoffen und den damit verbundenen Effekten, wie: Nachhaltigkeit und Unabhängigkeit durch nachwachsende Brennstoffe, potentielle CO₂-Neutralität und kürzere Transportwege. Durch dezentrale, verbrauchernahe Kraft- und Wärmeerzeugung kann zudem der verlustbehaftete Wärme- und Elektrizitätstransport über große Entfernungen vermieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Luftverunreinigungen in sechs verschiedene Schadstoffklassen unterteilt.

- Kohlenstoffverbindungen (CO, CO₂)
- flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (C_{org}, PAK, PCDD/F)
- Stickstoffverbindungen (NO, NO₂, N₂O, NH₃)
- Schwefelverbindungen (SO₂, SO₃, H₂SO₄)
- Halogenverbindungen (HCl, HF)
- Stäube, Aerosole (Asche, Ruß, Schwermetalle, Bettabrieb)

2.3.2 Kohlenstoffverbindungen (CO, CO₂)

Kohlenstoff ist neben Wasserstoff der Energieträger eines Brennstoffes. Durch die kontrollierte Oxidation dieser Elemente wird die erwünschte Wärmefreisetzung erreicht. CO₂ und H₂O sind somit die notwendigen Produkte der Energiewandlung. CO₂ (und auch H₂O) wird deshalb in den Verordnungen und Verwaltungsvorschriften des BImSchG nicht mit einem Emissionsgrenzwert beschränkt.

Die Auswirkungen der gewaltigen Mengen Kohlenstoffdioxids (aber auch Staub und Wasserdampf), die seit den letzten 150 Jahren durch Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre emittiert worden sind, können zur Zeit nicht abgesehen werden... Klima, Wetter... . Deshalb haben sich die Industrienationen zur Begrenzung von CO₂-Emissionen durch die Einführung des Emissionszertifikathandels entschlossen. Neben der Limitierung der CO₂-Frachten, soll so die Steigerung der Energieeffizienz von Verbrennungsanlagen sowie die Entwicklung von Technologien zur CO₂-freien Energiewandlung gefördert werden.

Kohlenmonoxid (CO)

Die Vollständigkeit einer Verbrennung ist durch die Umsetzung des fixen Brennstoffkohlenstoffs (Koks) und die Oxidation des Kohlenmonoxids bestimmt.

Die Reaktion von CO zu CO₂ ist stark von der Temperatur und dem O₂-Angebot abhängig.

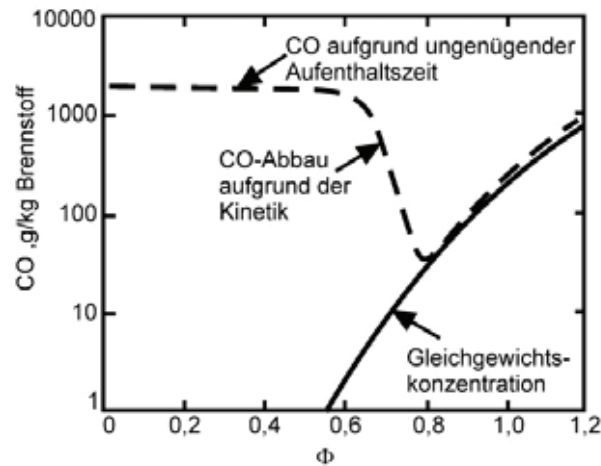


Abbildung 2-7: CO-Bildung in einer Gasturbinenbrennkammer [18]; $\lambda = 1/\Phi$, $\Phi > 1$ kennzeichnet eine unterstöchiometrische Verbrennung

Die Abbildung 2-7 zeigt die Abhängigkeit der CO-Emission vom Luftangebot am Beispiel einer Gasturbinenbrennkammer.

Bei der Interpretation ist zu beachten, dass durch verändertes Luftangebot auch die Verbrennungstemperatur verändert ist. Das Temperaturmaximum einer Verbrennung liegt bei $\lambda = 1/\Phi = 1$. Im Bereich unter- oder überstöchiometrischer Verbrennung sinkt die Verbrennungstemperatur aufgrund verminderten Brennstoffausbrandes bzw. durch die zusätzliche Kühlung mit Verbrennungsluft.

Bei stöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 1$) ist rechnerisch genug O₂ für die Oxidation des CO vorhanden. Reale Brennkammern können aber aus technischen und wirtschaftlichen Gründen keine ideale, vollständige Vermischung des Reaktionsgemisches (Brennstoff und Verbrennungsluft), konstante Temperatur und temperaturabhängig notwendige Verweildauer bieten. Dies führt u. a. zu einem unvollständigen Umsatz des Kohlenmonoxids und damit zu einer brennstoff- und feuerungsspezifischen CO-Emission bei $\lambda = 1$ (s. Abbildung 2-7).

Erhöht man die Luftmenge ($\lambda > 1$), kann man, aufgrund der Verschiebung des stofflichen Reaktionsgleichgewichts, den CO-Umsatz erhöhen (s. Abbildung 2-7, CO-Minimum).

Zugleich sinkt durch die zusätzliche Luft die Verbrennungstemperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit sinkender Verbrennungstemperatur (bzw. steigendem Luftverhältnis in Abbildung 2-7) steigt die CO-Emission deshalb nach einem Minimum wieder an. Die Abweichung von der Gleichgewichtskurve ist also mit der zunehmenden kinetischen Hemmung begründet.

Die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit verlangt zur vollständigen Umsetzung eine höhere Verweilzeit der reagierenden Gase bis zur Einstellung des stofflichen Gleichgewichts. Wird dies nicht gewährleistet, verbleibt das CO als Emission im Rauchgas.

Bei Luftmangel ($\lambda < 1$) konkurriert CO mit H₂ um den verfügbaren Sauerstoff. Dieser Umstand erhöht die CO-Emission, da die nicht kinetisch kontrollierte Wasserstoffoxidation die

bevorzugte Reaktion ist. Durch die Erhöhung der Temperatur und der O_2 -Konzentration kann der CO-Emission entgegengewirkt werden.

Zu beachten ist aber, dass z. B. sich mit der Sekundärlufteindüsung der O_2 -Partialdruck erhöht, aber simultan auf diesem Weg die Temperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktionsraum durch die direkte Kühlung mit der Luft (Kaltluftstrahlen) herabgesetzt wird. Die Sekundärlufteindüsung kann also das Gegenteil: die Erzeugung von CO-Emissionen bewirken.

Die Anhängigkeit des Brennstoff- NO_x und der CO-Emission vom Sauerstoffangebot im Rauchgas führt zu gegenläufigen Trends der beiden Emissionen, wie die Abbildung 2-8 im Bereich niedriger O_2 -Konzentration zeigt. Bei hohem Luftüberschuss und entsprechender Abkühlung der Rauchgase steigen die Emissionen CO und C_{org} , wie oben ausgeführt, wieder an (s. rechter Abschnitt des Diagramms).

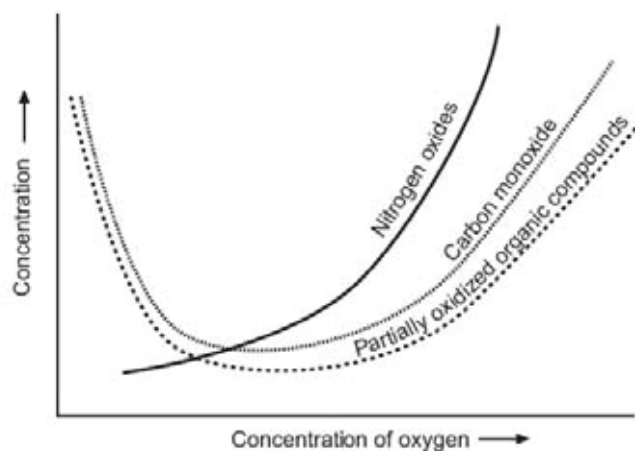


Abbildung 2-8: Zusammenhang zwischen NO-Entstehung, CO-Emission und O_2 Konzentration bei niedriger und hoher O_2 -Konzentration, RICHARDS et al. 2000 [31]

Die Abbildung 2-8 zeigt den thermodynamischen Zusammenhang der Emissionen. Reale Feuerungen werden zumeist im schadstoffminimierten Bereich des Diagramms betrieben. Die weiteren Ausführungen werden zeigen, dass mit dem speziellen Betriebskonzept der stationären Wirbelschichtfeuerung diese CO-Charakteristik nur eingeschränkt zutrifft.

Flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (C_{org})

Das Symbol C_{org} steht für gasförmige, organische Kohlenwasserstoffe (KW). Darunter werden alle aliphatischen und aromatischen KW wie z. B. Methan (CH_4), Formaldehyd (CH_2O) oder Benzen (C_6H_6) zusammengefasst.

Diese KW sind, so wie auch CO, Zwischenprodukte der Kohlenstoffoxidation. Aufgrund des Abbruchs der Kettenreaktionen einer Verbrennung, speziell aufgrund von Flammenlöschphänomenen (Flammenfrontstreckung, kalte Wände, Frischluftzumischung), verbleiben diese Verbindungen im Rauchgas. Folgereaktionen mit anderen KW können zur Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), anschließende Koagulation zu Ruß, führen. Diese Substanzen sind kanzerogen.

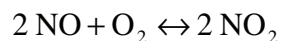
Die Ruß- und PAK-Bildung ist für brennstoffreiche Flammenfronten typisch. Sie sind durch die Erhöhung der Verbrennungstemperatur, des Sauerstoffangebotes und durch ausreichende Mischung (bzw. Vormischung) zu vermeiden. Aufgrund des aufwendigen Einzelnachweises

dieser Verbindungen werden diese KW als Summenparameter C_{org} zusammengefasst. Die Ionisationsfähigkeit dieser Stoffgruppen durch die Ausbildung von Radikalen in einer Flamme ermöglicht den messtechnischen Nachweis als Stoffgruppe C_{org} .

Eine spezielle Gruppe der flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe sind die hochtoxischen Dioxine und Furane (zusammenfassend als Dioxine bezeichnet). Die polychlorierten Doppelringverbindungen sind schwer abbaubar und akkumulieren sich durch ihren lipophilen Charakter in der Nahrungskette von Organismen. Ihre Entstehung in Verbrennungsprozessen ist auf die Anwesenheit von anorganischem oder organischem Chlor und dessen Reaktion mit unvollständigen Verbrennungsprodukten in der Feuerung zurückzuführen. Vorzugsweise findet diese Reaktion im Temperaturbereich von 250 - 450 °C statt (DeNoVo-Synthese). Adsorptionsverfahren, die Aushaltung von Chlor aus dem Brennstoff und eine vollkommene Verbrennung stellen probate Mittel zur Kontrolle dieser Emission dar. Das schockartige Abkühlen (Quenschen) hilft beim schnellen „Durchfahren“ des kritischen Temperaturbereiches und somit bei der Vermeidung der Dioxinbildung.

2.3.3 Stickstoffverbindungen (NO, NO₂, N₂O, NH₃)

Die Stickoxide (NO_x) von Verbrennungsanlagen bestehen vorwiegend aus NO und NO₂. NO_x bestehen zu ca. 95 % aus Stickstoffmonoxid. Der Rest ist vorwiegend NO₂. Der Grund hierfür ist, wie schon beim SO₂/SO₃-Reaktionssystem, die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts bei Verbrennungstemperaturen und die kinetische Hemmung der weiteren Oxidation bei Abkühlung der Rauchgase.



Gleichung 2-2: NO/NO₂-Gleichgewicht

In der Atmosphäre wird NO schließlich zu NO₂ oxidiert. Stickoxide werden bei Grenzwertangaben NO_x genannt und üblicherweise als NO₂ (finales Reaktionsprodukt) angegeben.

Die salpetrige Säure bzw. Salpetersäure ist das Reaktionsprodukt von NO_x und Luftfeuchtigkeit. Wie Schwefelsäure tragen ihre Aerosole zur Entstehung des „sauren“ Regens bei. Neben ihrer Toxizität für Mensch, Tier und Pflanzen sind Stickoxide Ursache für die Bildung von bodennahem Ozon („Los Angeles –Smog“).

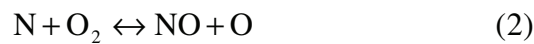
Die Quelle für Stickoxide ist der Brennstoff selbst sowie der Luftstickstoff, der mit der Verbrennungsluft zugeführt wird. Es sind vier Hauptpfade der Stickoxidentstehung bei Verbrennungsprozessen identifiziert. Die Stickoxide werden entsprechend ihres Entstehungspfades benannt.

- thermisches NO_x
- promptes NO_x
- Brennstoff-NO_x
- Distickoxid (N₂O)

Die NO_x -Emissionen sind hauptsächlich auf die thermischen, brennstoffstämmigen und prompten NO_x zurückzuführen. Der NO_x -Pfad über das NNH -Radikal (Reaktion von Luftstickstoff mit dem Wasserstoffatom, vgl. JOOS 2006 [18]) wird hier zur Vereinfachung der Thematik vernachlässigt, da sein Anteil an der NO_x -Emission sehr gering ist.

Thermische Stickoxide (Zeldowich- NO)

Thermisches NO_x entsteht durch Oxidation des Luftstickstoffs. Die Gleichungen 2-3 verdeutlichen die Reaktionsmechanismen. Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die erste Reaktion. Aufgrund der starken Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls ist eine hohe Aktivierungsenergie für die Reaktion vonnöten. Thermisches NO_x ist deshalb erst bei Temperaturen größer 1000 °C von Relevanz.



Gleichungen 2-3: Reaktionsgleichungen des thermischen Pfades der Stickoxidentstehung

Die Entstehung thermischer NO_x kann auf Grundlage von NO_x -Messungen in Wasserstoffflammen gut beschrieben werden.

Prompte Stickoxide (Fenimore- NO)

Das in der Flammenfront einer Verbrennung entstehende Radikal CH ist die Ursache für die Entstehung prompter NO_x . Die Gleichung 2-4 zeigt die Kernreaktion dieses NO_x -Entstehungspfad. Mit dem sehr reaktiven CH als Reaktionspartner wird eine verhältnismäßig kleine Aktivierungsenergie für die Spaltung des Luftstickstoffs benötigt. Deshalb findet diese Reaktion auch bei Temperaturen unter 1000 °C statt. Die stickstoffhaltigen Verbindungen können im Weiteren mit Sauerstoff zu NO reagieren.



Gleichung 2-4: Prompter Pfad der Stickoxidentstehung

In Abbildung 2-9 ist die NO -Konzentration im Rauchgas einer Methanverbrennung in Abhängigkeit vom Verbrennungsluftverhältnis dargestellt. Die Differenz zwischen der dargestellten Konzentration und der berechneten thermischen NO_x -Emission kann den prompten NO_x zugeordnet werden. Bei unterstöchiometrischer Verbrennung erhöht sich der Anteil der prompten NO_x . Dies ist auf die zunehmende Anzahl unvollkommener Verbrennungsprodukte, wie CH zurückzuführen.

Das Emissionsmaximum in Abbildung 2-9 ist bei $\lambda = 1$ bei dem Temperaturmaximum des Verbrennungsprozesses zu finden. An diesem Punkt stellen die thermischen NO_x den größten Anteil der NO_x -Emissionen dar.

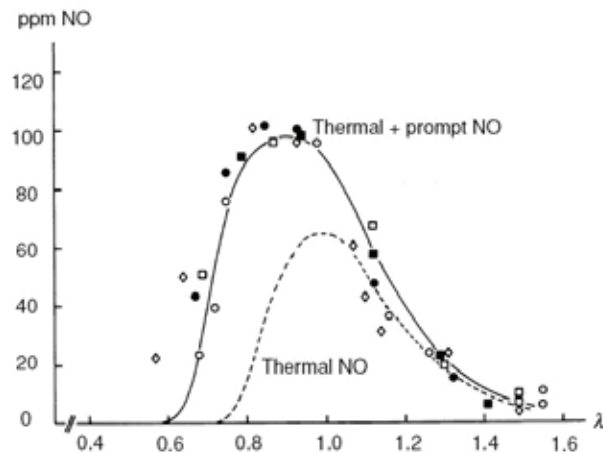


Abbildung 2-9: NO-Entstehung bei Methanverbrennung in einem Rührkesselreaktor in Abhängigkeit vom Verbrennungsluftverhältnis, BARTOK et. al. 1972 & GLARBORG et. al. 1986 in WARNATZ et. al. 2006 [47]

Brennstoff-Stickoxide

Die Oxidation des brennstoffeigenen Stickstoffes führt zu Stickoxiden, die als brennstoffstämmig oder Brennstoffstickstoff bezeichnet werden. Bei Biomasse kann der Stickstoff einen hohen Anteil von 6 % und mehr erreichen.

Die stickstoffhaltigen Pyrolysegase des Brennstoffes reagieren je nach reduzierender oder oxidierender Umgebung (Verfügbarkeit von Sauerstoff) zu unterschiedlichen Produkten. Eine Beschreibung des komplexen Reaktionsschemas hat GLARBORG et al. (GLARBORG et al. 1986 in WARNATZ et al. 2006 [47]) vorgestellt.

Als finaler Reaktionsschritt kann die Umsetzung der Pyrolysegase Ammoniak (NH_3) und Blausäure (HCN) identifiziert werden.

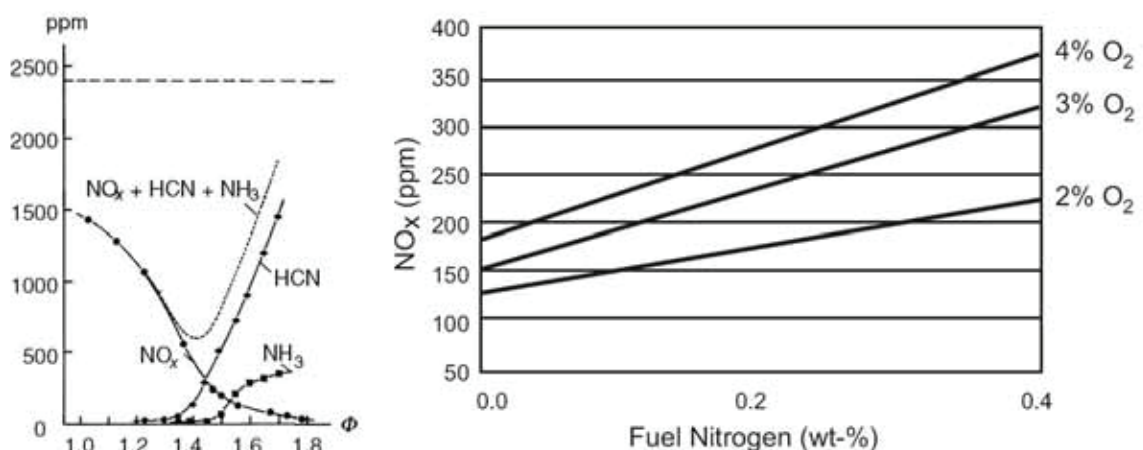


Abbildung 2-10: Stickstoffverbindungen im Rauchgas in Abhängigkeit vom Luftangebot:

rechts: Messungen der Stickstoffverbindungen in einer Propanflamme, dotiert mit 2400 ppm $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ unter Vergasungsbedingungen, EBERIUS 1987 in WARNATZ 2006 [47], $\Phi = 1/\lambda$

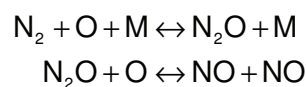
links: NO-Emission in Abhängigkeit vom Luftangebot unter Verbrennungsbedingungen, U.S. Environmental Protection Agency 1977 in RICHARDS 2000 [31]

Unter Sauerstoffmangel reduzieren diese Stickstoffverbindungen zu molekularem Stickstoff (N_2) oder verbleiben im Rauchgas. Die Abbildung 2-10 (links) zeigt die Verteilung dieser Verbindungen bei Vergasungsbedingungen. Bei Verbrennungsluftzahlen größer eins dominiert NO als Emission. Mit steigender Luftzahl steigt auch die NO-Emission (s. Abbildung 2-10, rechts)

Die Oxidation oder Reduktion von NH_3 und HCN ist eine kinetische kontrollierte Reaktion. So kann es z. B. aufgrund niedriger Temperaturen und unzureichender Verweilzeiten auch unter sauerstoffreichen Bedingungen zur Emission von NH_3 und HCN kommen.

Distickoxid (N_2O)

Bei der NO_x -Entstehung über den Lachgas-Pfad reagiert Sauerstoff ebenfalls mit dem Luftstickstoff. In Anwesenheit eines dritten Moleküls entsteht (s. Gleichung 2-5) Lachgas (N_2O).

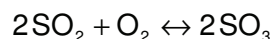


Gleichung 2-5: N_2O -Entstehung

Diese so genannte Drei-Körper-Reaktion zeichnet sich durch eine geringe Aktivierungsenergie aus. Die unter Volumenreduktion stattfindende Reaktion findet bevorzugt in druckaufgeladenen Systemen, bei Luftüberschuss statt. N_2O -Emissionen sind typisch für Gasturbinen und Verbrennungsmotoren. Das Lachgas kann mit Sauerstoff zu Stickmonoxid oxidieren.

2.3.4 Schwefelverbindungen (SO_2 , SO_3 , H_2SO_4)

Schwefel ist u. a. Bestandteil von Aminosäuren und Enzymen der organischen Materie. Biomasse und Abfälle enthalten, wie fossile Brennstoffe, deshalb Schwefel. Die Größenordnung des Schwefelanteils liegt bei Biomasse und bei kommunalen Abfällen unter 1 %. Bei gewerblichen oder industriellen Abfällen variiert der Schwefelanteil, z. B. Petrolkoks: 8 % Schwefel. Schwefel wird durch den Verbrennungsprozess zu SO_2 bzw. SO_3 oxidiert. Die beiden Schwefeloxide bilden ein Reaktionsgleichgewicht (s. Gleichung 2-6).



Gleichung 2-6: SO_2/SO_3 -Gleichgewicht

Das stoffliche Reaktionsgleichgewicht kann über die temperaturabhängige Reaktionskonstante nach GIBBS und VAN`T HOFF beschrieben werden. Im Temperaturbereich einer Feuerungsanlage ist das Gleichgewicht auf der Seite des Dioxids. Dies zeigen die Partialdrücke der Reaktionspartner in Abbildung 2-11.

Aber: die Reaktion ist bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt. Bei kinetisch gehemmten bzw. kontrollierten Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der niedrigen Temperatur herabgesetzt.

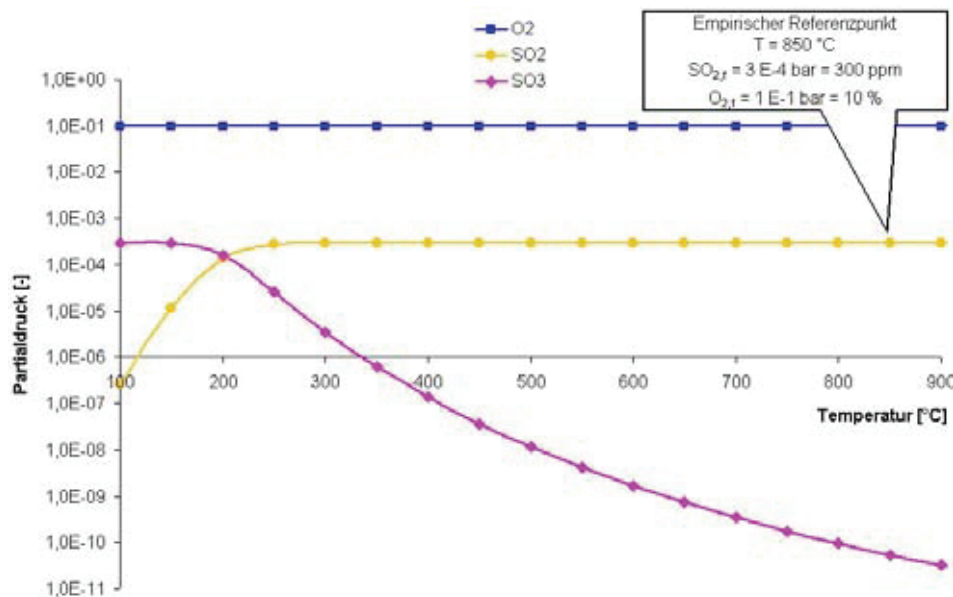


Abbildung 2-11: Thermodynamisches Gleichgewicht des SO₂/SO₃-Systems anhand beispielhafter Konzentrationen bei der Festbrennstoffverbrennung in einer SWSF

Die Verweilzeit der reagierenden Stoffströme im Reaktionsraum ist kleiner als die notwendige Zeit zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes durch einen entsprechenden Stoffumsatz. Die Schwefelverbindungen am kalten Ende einer Feuerung bestehen deshalb zu 95% aus SO₂. Der Grenzwert für Schwefeloxide (SO_x) wird, entsprechend der Hauptkomponente, als SO₂-Äquivalent angegeben. Ähnliche Gleichgewichte existieren auch für die Schadgase NO_x, HCl, CO. Für die Emissionsminderung ist die Kenntnis der temperaturabhängigen Verteilung des Gleichgewichtes sowie der chemischen Eigenschaften der Hauptkomponente von speziellem Interesse.

SO₂ kann mit dem Wasserdampf des Rauchgases Schwefelsäure/schwefelige Säure bilden. Schwefelsäure ist die Ursache für die Niedrigtemperatur-Korrosion in Verbrennungsanlagen. Deshalb ist ihre Bildung zu vermeiden.

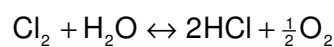
Umweltrelevant ist SO₂, da sich Schwefelsäure auch unter dem Einfluss von Sonnenlicht und Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre bildet. Dies ist der Grund für das Phänomen saurer Regen, mit den Folgen: Waldsterben, Versauerung von Gewässern und Böden sowie Bauwerksschäden. Die Aerosole sind weiterhin bekannt als Atemgift im so genannten „London-Smog“. Aufgrund der Verwendung schwefelarmer Treib- und Brennstoffe sowie effizienter Entschwefelungsverfahren im Kraftwerksbereich hat sich die Schwefelemission in Europa in den letzten 20 Jahren stark verringert. Eine Nebenwirkung der verringerten Schwefelimmisionen ist der nun notwendige Einsatz von kostenintensivem, schwefelhaltigem Dünger in der Landwirtschaft aufgrund fehlender Schwefelimmision durch den sauren Regen.

Wie man beide an die SO₂-Emission gekoppelte Problembereiche: Waldsterben und Nährstoffeintrag in einem Verfahren lösen kann, zeigt das *Walter-Verfahren*. Eine simultane Abscheidung von Schwefel- und Stickoxiden aus dem Rauchgas führt zum Endprodukt Düngemittel. Das schon seit den 80er Jahren bekannte Verfahren ist allerdings apparativ sehr aufwendig und benötigt eine teure, vorgeschaltete Oxidationsstufe.

2.3.5 Halogenverbindungen (HCl)

Mit Halogenverbindungen sind Verbindungen mit den Elementen der 6. Hauptgruppe (z. B.: Fluor (F) und Chlor (Cl)). Von den verschiedenen Modifikationen: Halogene (Cl_2 , F_2), Halogenide (NaCl , CaCl_2), Halogenwasserstoffe... etc. sollen in dieser Arbeit die Salzsäure bzw. Chlorwasserstoff (HCl) näher betrachtet werden.

HCl entsteht bei der Verbrennung chlorhaltiger organischer Verbindungen oder durch die Sulfatierung anorganischer Chlorverbindungen im Rauchgas. Diese Emission ist typisch für Abfallverbrennungen. Der Chloranteil des Brennstoffes im kommunalen Abfall beträgt ca. 1 %, kann aber durch entsprechende Abfallaufbereitung und den gewerblichen Abfallanteil stark schwanken. Das bei der Verbrennung frei werdende Chlor bildet mit Wasserdampf und Sauerstoff das sog. DEACON-Gleichgewicht (Gleichung 2-7).



Gleichung 2-7: DEACON-Gleichgewicht

Im Rauchgas einer Feuerungsanlage findet sich aufgrund des Temperaturniveaus und relativ hohen H_2O -Partialdruckes hauptsächlich HCl. Die Bildung von Cl_2 ist bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt. Das reaktionsfreudige Chlor ist der Grund für die Beschädigung von Stahlbauteilen durch die Hochtemperatur-Chlorkorrosion (s. Kap. XX).

2.3.6 Stäube, Aerosole (Aschen, Ruß, Schwermetalle, Bettabrieb)

Unter „Stäuben“ versteht man feste Partikel. Verbrennungs- und Industrieprozesse sind die Hauptemittenten von Stäuben. 99 % der Stäube werden durch Entstaubungsverfahren abgeschieden; dies sind hauptsächlich Grobstäube. Feinstäube mit einer Partikelgröße von unter 10 bzw. $2,5 \mu\text{m}$ (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$) gelangen fast vollständig ins Reingas.

Der Gesetzgeber fordert zurzeit nur eine gewichtsbezogene Gesamtstaubbegrenzung.

Feinstäube können eine Senke für Schwermetalle und Dioxine darstellen und sind aufgrund ihrer Lungengängigkeit bedenklich. Eine zukünftige Begrenzung der Feinstaubfracht ist zu erwarten. Hier muss die Entwicklung ökonomischer Verfahren zur Feinstaubabscheidung vorangetrieben werden.

Der Feststoffgehalt der Rauchgase einer stationären Wirbelschichtfeuerung besteht aus dem Bettmaterialabrieb, den Verbrennungsaschen sowie in kleinem Anteil unverbranntem Brennstoff, also Kokspartikeln. Ruß entsteht in SWSF nur als Folge unvollkommener Verbrennung unter erheblichem (allgemeinem / lokalem) Luftmangel.

Die Aschen sind die anorganischen Bestandteile des Brennstoffs, die zum Großteil in der Feuerung oxidiert werden. Es handelt sich vorwiegend um feste Stoffe. Flüssige und gasförmige Aschebestandteile sind besonders bei Problemaschen mit Chlorid- und Schwermetallanteilen bekannt. Diese können bei Abkühlung der Rauchgase mit Wärmeübertragern durch Kondensation und Erstarrung zu Problemen wie Verschlackung, Fouling und rauchgasseitiger Hochtemperaturkorrosion führen. Verbrennt der Brennstoff nicht vollständig, verbleibt ein Koksrest im Rauchgas, der zusammen mit den mineralischen Partikeln abgeschieden wird. Der

Feuerungswirkungsgrad, maßgeblich vom Ausbrand des Brennstoffes und damit vom Restkoksanteil abhängig, kennzeichnet die Güte der Verbrennung bzw. den Ausbrandgrad.

Die Abscheidung und Handhabung der Brennstoffasche trägt nicht unerheblich zur Auslegung, der konstruktiven Gestaltung, zur Betriebsführung und zu den Kosten einer Feuerung bei.

Aerosole sind Gemische aus feinsten festen u./o. flüssigen Partikeln (Schwebstoffe) und dem Trägergas (meist Luft). Bei Verbrennungsprozessen entstehen sie u. a. bei der Reaktion von gasförmigen Luftschadstoffen (z.B. SO_2) mit der Rauchgasfeuchtigkeit und anschließender Kondensation an Feinststäuben.

In diesem Zusammenhang ist die Kenntnis des Wasserdampf-, Schwefelsäure-, Salzsäure-Taupunktes eines Rauchgases von Bedeutung. Handelt es sich nicht um ein Feuerungskonzept mit Brennwertnutzung, werden die Rauchgase wärmetechnisch nur oberhalb ihres Wasserdampf-Taupunktes genutzt. Die Kondensation der Rauchgasfeuchte wird vermieden, um der Korrosion und der Versottung der rauchgasführenden Anlagenteile entgegenzuwirken.

2.3.7 Angabe der Emissionen

Aufgrund unterschiedlicher Feuerungskonzepte und Brennstoffe variiert die Luftzahl einer Verbrennung zur Beeinflussung der Rauchgastemperatur, der Strömungsgeschwindigkeit, Schadstoffentstehung... etc. Des Weiteren entsteht, abhängig von der Brennstoffzusammensetzung, ein spezifischer Wasserdampfanteil im Rauchgas. Die Komponenten O_2 und H_2O verdünnen die Schadstoffkonzentrationen und können verfahrensabhängig zu verschiedenen Emissionswerten führen.

Um die Emissionen verschiedener Feuerungssysteme miteinander zu vergleichen, und um einheitliche Emissionsgrenzwerte festzulegen, bezieht man deshalb die gemessenen Emissionen auf eine festgelegte Sauerstoffkonzentration im trockenen Rauchgas.

Auf diesem Weg werden verfahrensspezifische Verdünnungseffekte durch Wasserdampf und Sauerstoff berücksichtigt; ein Vergleich verschiedener Konzepte wird möglich. Die Umrechnung wird nach Gleichung 2-8 vorgenommen.

$$E_{\text{Bezug}} = E_{\text{Messung}} \cdot \frac{21\% - \text{O}_2}{21\% - \text{O}_{2,\text{Bezug}}}$$

Gleichung 2-8: Umrechnung einer Emission (E) auf Bezugssauerstoffkonzentrationen

Für Abfälle und Biomasse gilt die trockene Bezugssauerstoffkonzentration 11 %. Die Emission wird in Masse (μg , mg , g) pro Normkubikmeter ($T^0 = 273,2 \text{ K}$; $p^0 = 101,3 \text{ kPa}$) angegeben. Kommen Abgasreinigungseinrichtungen zur Anwendung und liegt die O_2 -Konzentration unter dem Bezugswert, darf nicht „verdünnt“ werden, also keine Umrechnung auf O_2 -Bezugskonzentrationen vorgenommen werden.

Für Vergleiche ist auch der Bezug der Emission auf die Brennstoffmasse oder Energie (z. B. $\text{kg CO}_2/\text{MWh}$) üblich.

2.4 Gesetzlicher Rahmen zum anlagenbezogenen Immissionsschutz

Saurer Regen, Waldsterben, Smog und Feinstaub haben das Bewusstsein der Deutschen gegenüber Emissionen aus Verbrennungsanlagen sensibilisiert. Dies hat Eingang in den anlagenbezogenen Emissionsschutz gefunden, der durch das Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräuschen, Erschütterungen und ähnlichen Vorgängen (BImSchG) sowie seinen Verordnungen behandelt wird.

Den verwendeten Brennstoffen (Regelbrennstoff, Biomasse, Abfall) und den Leistungsklassen der Anlagen entsprechend kommen verschiedene Verordnungen bzw. Verwaltungsvorschriften zur Anwendung. Bei Biomassefeuerungen und Abfallverbrennungsanlagen handelt es sich um genehmigungsbedürftige Anlagen gemäß 4. BImSchV (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen).

Tabelle 2.1: Geltungsbereich der anlagenbezogenen Immissionsschutzverordnungen nach Feuerungswärmeleistung, MAYR 2001 in JOOS 2006, S. 892 [18], aktualisiert.

		1. BImSchV	4. BImSchV TA-Luft	13. BImSchV
Feuerungsanlagen für den Einsatz von festen Brennstoffen	Kohle, Koks, Holz, Holzreste (ohne Kunststoffbe- schichtung oder Holzschutzmittel) Torf sonstige feste brenn- bare Stoffe	< 1 nur Stroh zulässig < 0,1	1 bis < 50 1 bis < 50	> 50
flüssigen Brenn- stoffe	Heizöl EL sonstige Heizöle, z.B. Heizöl S sonstige flüssige brennbare Stoffe	5 Einsatz nicht zulässig -	5 bis < 50 1 bis 50 0,1 bis < 50	> 50
gasförmigen Brenn- stoffen	-	< 10	10 bis < 100	> 100
festen und flüssigen - Reststoffen (Abfälle)	-	Einsatz nicht zulässig	ohne Leistungs- begrenzung (Altanlagen) Neuanlagen gem. 17. BImSchV	-

Für Anlagen der Biomasseverbrennung im angestrebten Leistungsbereich, die also nicht als Großfeuerung (13. BImSchV) bzw. Kleinf Feuerung (1. BImSchV) oder Abfallverbrennungsanlage (17. BImSchV) gelten, sind die Grenzwerte der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) einzuhalten. Die Tabelle 2.1 gibt zu dieser Einordnung einen Überblick.

Die in den Verordnungen geforderten Grenzwerte unterscheiden sich zum Teil erheblich. Dies hat verschiedene Gründe.

- Der technologische und ökonomische Aufwand für eine saubere Verbrennung steigt von gasförmigen über flüssige zu festen Brennstoffen.
- Große Anlagen erreichen höhere Wirkungsgrade. Eine aufwendigere Rauchgasreinigung ist deshalb wirtschaftlich vertretbar, die der Gesetzgeber auch verlangt.

- Kulanz wird gegenüber politisch geförderten Brennstoffen (Stroh und Biomasse) gezeigt.
- Abfallverbrennungsanlagen werden mit verschärften Grenzwerten behandelt.

Die Grenzwerte, die für diese Arbeit von Interesse sind, zeigt die Tabelle 2.2. Dargestellt sind die Hauptemissionen: Staub, CO, NO_x, SO_x, HCl, C_{org} sowie beispielhaft Quecksilber und Dioxine.

Tabelle 2.2: Übersicht der relevanten Grenzwerte für Biomasse- und Abfallverbrennungsanlagen (Neuanlagen), Bezugssauerstoffkonzentration 11 %, trockenes Rauchgas im Normzustand (273 K, 101,3 kPa) [58], [54]

Emissionsgrenzwert	TA Luft			TA Luft		17. BImSchV ¹
Brennstoff	Holz ² , naturbelassen			Stroh/Biomasse		Abfälle
\dot{Q}_F [MW]	< 2,5	bis 5	> 5	< 1	> 1	-
Gesamtstaub [mg/m ³]	100	50	20	50	20	10
CO [mg/m ³]	150			250		50
NO _x [mg/m ³]	250			500	400	200
SO _x [mg/m ³]	-			350		50
HCl [mg/m ³]	-			30		10
C _{org} [mg/m ³]	10			50 ³		10
Hg [mg/m ³]	0,05			-		0,03
PCDD/F [ng/m ³]	0,1			0,1		0,1

¹ Tagesmittelwerte bzw. über die Messperiode gemittelt bei Hg und PCDD/F

² TA Luft Abschnitt 5.4.1.2.1: Anlagen nach Anhang 1.2 der 4. BImSchV

³ Gilt, wenn die Anforderungen für organische Stoffe der Klassen I & II (bedenkliche halogenierte Aliphate & Aromaten) nicht zur Anwendung kommen

Die Emissionsgrenzwerte repräsentieren also einen Kompromiss zwischen dem ökonomischen Betrieb einer Feuerungsanlage und den gesellschaftlichen Umweltschutzinteressen.

Aber: Die in der Genehmigungspraxis tatsächlich zur Auflage gemachten Grenzwerte (insb. Staub, NO_x, C_{org} & Schwermetalle) sind oft niedriger als im Gesetzestext gefordert. Dies richtet sich nach der Qualität des Brennstoffes, nach eingesetzter Technik und entstehenden Kosten sowie dem Anspruch von Kommunen und Betroffenen. Solche verschärften Emissionsauflagen können unter Umständen einer Projektverwirklichung entgegenstehen. Insbesondere kostenintensive, neue Feuerungskonzepte und dezentrale Anlagen kleiner Leistung sind mit einer aufwendigen, nachgeschalteten Rauchgasbehandlung ökonomisch nicht tragfähig. Einfache und kostengünstige Verfahren zur Emissionsminderung sind deshalb eine Notwendigkeit für kleine Anlagen.

Die Beschreibung eines entsprechenden Maßnahmenpaketes zur Rauchgasbehandlung ist Gegenstand dieser Arbeit.

Neben der Kostenintensität von Emissionsminderungsmaßnahmen hat die zunehmende Grenzwertverschärfung auch weniger beachtete ökologische Konsequenzen. So führen

kleiner werdende Grenzwerte zu einem erhöhten Aufwand im Hauptprozess. Mehr Brennstoffleistung ist notwendig, um die Rauchgasabkühlung durch Waschverfahren oder Eindüsung wasserhaltiger Additive zu kompensieren. Ebenfalls muss eine erhöhte Gebläseleistung größere Druckverluste, z. B. bei Erhöhung der Stufenanzahl der Rauchgasbehandlungsverfahren, überwinden.

In nachgeschalteten Prozessen bedeutet die Grenzwertverschärfung eine erhöhte Aufbietung von:

- Anlagentechnik zur Rauchgasbehandlung
- Betriebsmittel der Rauchgasbehandlung (Betriebsstoffe, Strom)
- Kosten für die Entsorgung der Reststoffe aus der Rauchgasbehandlung.

Alle diese Aufwendungen sind wiederum selbst emissionsbehaftet. Emissionsminderung erzeugt Emissionen. Dies ist ein, dem Ziel von Emissionsminderungsmaßnahmen, gegenläufiger Trend. Nur eine vollständige Betrachtung (Lebenszyklusanalyse) kann zum Auffinden eines Emissionsminimums führen. Nur angemessene Grenzwertforderungen bringen einen ökologischen und gesellschaftlichen Vorteil.

Die deutschen Vorschriften zur Emissionsbegrenzung sind die strengsten weltweit. Die Gesetzestexte der Europäischen Union zu dieser Thematik sollen deshalb hier nur aufgelistet werden.

- RICHTLINIE 2001/81/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe. Bei: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm> (Febr. 2008).
- RICHTLINIE 2001/80/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2001 zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft. Bei: <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm> (Febr. 2008).
- RICHTLINIE 2000/76/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen.
- Bei: <http://eurlex.europa.eu/de/index.htm> (Febr. 2008).

2.5 Verfahren zur Emissionsminderung

Die Verfahren zur Emissionsminderung im Feuerungsbereich haben ihren Ursprung in anderen Technologiezweigen. So sind Verfahren der Partikelabscheidung mit dem Ziel der Rohstoffrückgewinnung und des Anlagenschutzes entwickelt worden. Katalytische Reaktionen und Gaswäschen sind adaptierte Prozesse der chemischen Industrie. Seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts werden diese Verfahren zunehmend in der Motoren- und der Kraftwerkstechnik zum Schutz der Umwelt eingesetzt.

Die Brennstoffaufbereitung dient zur Herstellung der Feuerungstauglichkeit des Brennstoffes. Daneben kann in diesem Verfahrensschritt das spätere Emissionsverhalten der Rauchgase beeinflusst werden. Deshalb zählt auch die Brennstoffaufbereitung zu den Verfahren zur Emissionsminderung von Feuerungsrauchgasen.

Emissionsminderungsverfahren können in primäre und sekundäre Maßnahmen unterteilt werden. Zu den primären Maßnahmen zählen alle Methoden, mit denen der Verbrennungsprozess zur Emissionsminderung beeinflusst wird. Neben der Verbrennungsführung und der Brennraumkühlung gehört auch die konstruktive Ausbildung des Feuerungsraumes zur Optimierung des Stoff- und Wärmeübergangs in diese Kategorie. Primäre Maßnahmen beeinflussen direkt die thermo-chemische Umsetzung des Brennstoffes. Sekundäre Verfahren sind dem Verbrennungsprozess nachgeschaltete Maßnahmen. Die im Rauchgas vorhandenen Schadstoffe werden durch mechanische, physikalische, chemische und biologische Verfahren minimiert. Die Abbildung 2-12 zeigt eine allgemeine Übersicht zu den Emissionsminderungsmaßnahmen bei Feuerungssystemen.

Allgemein gilt, dass primäre Maßnahmen kostengünstiger sind als nachgeschaltete Prozesse. Die sekundären Maßnahmen (End-of-Pipe-Technologien) sind mit erhöhtem Aufwand hinsichtlich Technologie und Investition verbunden. Die Absorptionskolonnen zur Neutralisation saurer Schadgase werden in diesem Zusammenhang auch als kraftwerkseigenes Chemiewerk bezeichnet.

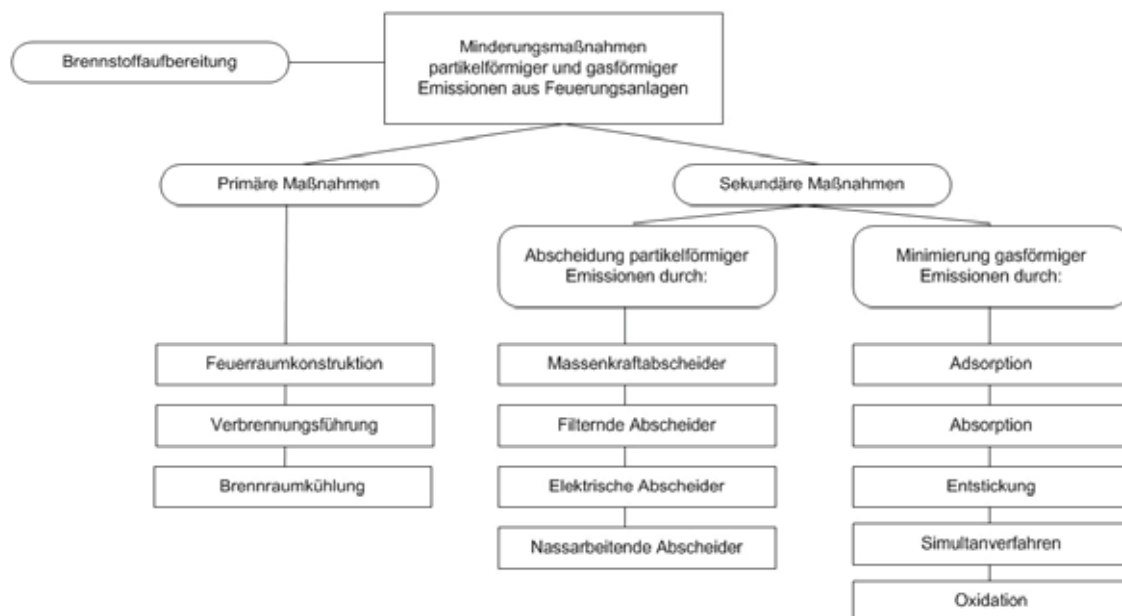


Abbildung 2-12: Übersicht zu Minderungsmaßnahmen von Emissionen aus Feuerungsanlagen

Nachfolgend sollen die für dezentrale Feuerungen interessanten Emissionsminderungsverfahren vorgestellt werden.

2.5.1 Brennstoffaufbereitung

Der verwendete Brennstoff ist der Träger der Energie und der Emissionen einer Verbrennung. Die Brennstoffaufbereitung bietet die erste mögliche Einflussnahme auf die späteren Schadstofffrachten im Rauchgas.

Zu den Maßnahmen, mit denen man die Emissionen vor dem Verbrennungsprozess beeinflussen kann, zählen:

- Brennstoffhomogenisierung
- Brennstoffklassierung
- Schadstoffabreicherung
- Additivzumischung.

Die Herstellung einer der Feuerung angepassten Kornverteilung ist für die Verbrennungsführung, den Ausbrand und die Schadstoffentstehung essentiell. Dabei führt ein homogenes Brennstoffkorn zu einer gleichmäßigen Anströmung der Brennstoffschüttung mit Verbrennungsluft und den schon genannten Vorteilen hinsichtlich Sauerstoffangebot und Verbrennungstemperatur (s. Abschnitt Rostfeuerungen). Die durch die Zerkleinerung resultierende Vergrößerung der Brennstoffkornoberfläche, über die der Sauerstoff und die Verbrennungsprodukte transportiert werden, führen zu einer Beschleunigung der Verbrennungsprozesse und zur Maximierung des Ausbrandes.

Die stoffliche Homogenisierung, die im Abfallbunker einer Müllverbrennungsanlage durch Mischen der Abfälle geschieht, dient der Vergleichmäßigung der Schadstoffanteile der Brennstoffe. Die oft als Monochargen angelieferten, gewerblichen Abfälle (z.B. Teppichrollen, Kunststoffabfälle, geschlossene Gebinde) würden sonst schnell zu Schadstoffspitzen im Feuerungssystem führen. Nachgeschaltete Rauchgasbehandlungsanlagen können überlastet werden. Bei korrosionsrelevanten Inhaltstoffen kann die Feuerungs- und Kesselanlage erhöhtem Angriff ausgesetzt werden. Dies führt zu einer vermeidbaren Verkürzung der Lebenszeit der Anlage.

Das Absieben der Feinfraktion bzw. des Staubanteils im Brennstoff vermindert die Staubemission im Rauchgas. In kommunalen und gewerblichen Abfällen ist zudem eine Anreicherung von Schwermetallen im Feingutanteil aufbereiteter Abfälle festgestellt worden, deren Emission auf diesem Wege verringert werden kann.

Eine weitere Methode zur Minimierung von Rauchgasemissionen vor der Verbrennung ist die Schadstoffabreicherung, die je nach Brennstoff und Schadstoff variiert. So kann z. B. durch automatische PVC-Klaubung mit Hilfe der Nah-Infrarot-Detektion chlorhaltiger Kunststoff aus den Abfällen aussortiert werden. Solche aufbereiteten Abfälle besitzen durch die kleinere Chlorfracht geringere Emissionen. Es ist ein kleinerer Aufwand für die Rauchgasreinigung nötig. Simultan wird das Korrosionspotential des Rauchgases gemindert. Zurückgewonnenes PVC kann zum Teil rohstofflich wiederverwertet werden.

Die Beimischung von Additiven, wie z. B. Kalkstein zum Brennstoff ist ein Weg, saure Schadgase (SO_2 , HCl) im Verbrennungsprozess einzubinden. Aufgrund der Überschneidung dieser Methode mit den sekundären Maßnahmen und speziell dem Additivverfahren wird an dieser Stelle auf die folgenden Kapitel verwiesen. Kalkstein bietet neben der Schadstoff bindenden Eigenschaft die Möglichkeit, den Schmelzpunkt von Verbrennungaschen zu erhöhen. Als Zuschlagstoff bei der Herstellung von Brennstoffpellets werden auf diesem Weg die Entaschungssysteme von Kleinfeuerungsanlagen (Pelletöfen) unterstützt. Von besonderem Interesse kann dieser Effekt für die niedrig schmelzenden Brennstoffaschen von z. B. halmartiger Biomasse sowie Getreide sein.

2.5.2 Primäre Verfahren zur Emissionsminderung

Feuerraumkonstruktion

Der Feuerraum soll so gestaltet sein, dass eine ausreichende Vermischung von Brennstoff und Luft stattfinden kann. Auf diese Weise können Temperaturspitzen und Kaltluftstrahlen vermieden werden. Hohe Temperaturen sind der Grund für thermische NO_x (s. Stickstoffverbindungen). Reaktionszonen mit zu niedriger Temperatur sind die Quelle für CO-Emissionen (s. Kohlenstoffverbindungen). Eine Vermischung vorhandener Kaltgasstrahlen wird durch die temperaturabhängig variierenden Viskositäten von Luft und Rauchgas zusätzlich behindert.

Je nach Feuerungstyp werden verschiedene Maßnahmen angewendet, um diesem Problem zu begegnen. In Rostfeuerungen übernehmen bewegliche Rostelemente das Wenden und Schüren der Brennstoffschüttung und erhöhen so die Vermischung von Brennstoff und Luft. In Staubfeuerungen werden neben den Strahlbrennern Drall- bzw. Wirbelbrenner zur optimalen Vermischung von Brennstoffpartikel und Verbrennungsluft angewendet. Wirbelschichtfeuerungen erzeugen die Durchmischung von Luft und Brennstoff durch die Fluidisation des Wirbelbetts und lösen dieses Problem verfahrensinhärent.

Die Vermischung von Pyrolysegasen und Verbrennungsluft in der Brennkammer ist für die Schadstoffentstehung, aber auch für den Wärmeübergang, Verschlackung und Korrosion an den nachfolgenden Heizflächen von grundlegender Bedeutung. Durch die gezielte Anordnung von Sekundärluft- und Rezigasdüsen oberhalb eines Rostes oder Wirbelbettes (Oberwind) kann eine ausreichende Vermischung der Gasströme erreicht werden. Turbulenzerzeugende Geometrien, wie Einschnürung des Strömungsquerschnittes am Übergang der Feuerung zum Kessel oder Strömungsumlenkungen, können der Gasströmung die erwünschte Turbulenz aufprägen. In Staubfeuerungen wird dieses Ziel durch die räumliche (versetzte) Anordnung der Brenner (z. B. Tangentialfeuerung) erreicht. In einer Wirbelschichtfeuerung wird diese Aufgabe ebenfalls durch die Wirbelbettfluidisation „selbsttätig“ gelöst.

Der Kontakt der Flammenfront (reagierenden Gase) mit kalten Wänden des Reaktionsgefäßes führt zur lokalen Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennungsreaktionen. Der resultierende Verbleib unvollkommener Oxidationsprodukte im Rauchgas führt zu unerwünschten Emissionen. Um dies zu verhindern, ist eine ausreichende Dimensionierung des Feuerraumes notwendig, die den Kontakt der Flamme verhindert. In einigen Feuerungssystemen (z. B. Gasturbinen-Ringbrennkammer, Zyklonfeuerung) wird durch Luftpolster (Sekundärluft) ein Wandkontakt der Flamme vermieden.

Verbrennungsführung

Die Brennstoff- und die Luftstufung sind Verfahren der Verbrennungsführung, mit denen die Emissionsentstehung von NO_x , CO und C_{org} beeinflusst werden kann. Durch die gezielte Mischung von Brennstoff und Verbrennungsluft in nacheinanderfolgenden Zonen (Stufen) werden Bereiche mit niedrigem und hohem Luftangebot erzeugt (s. Abbildung 2-13). Unterstöchiometrische, reduzierende Reaktionszonen ($\lambda < 1$) wirken sich günstig auf die NO_x -Entstehung aus.

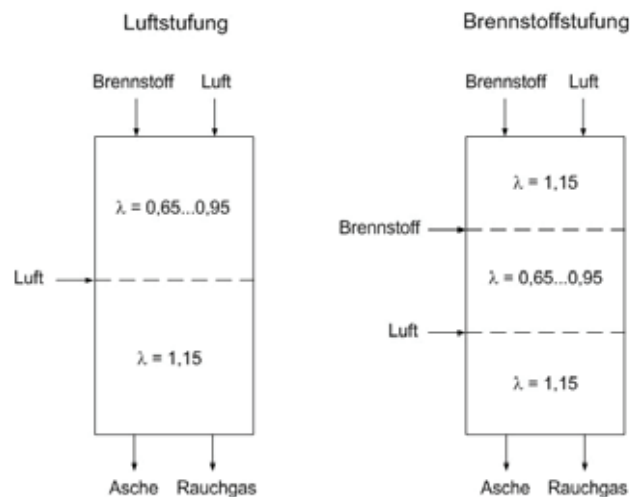


Abbildung 2-13: Schema der Verbrennungsstufung nach MAGEL et al. 1996 [25]

Überstöchiometrische, sauerstoffreiche Zonen ($\lambda > 1$) sorgen für den sauberen Ausbrand der Kohlenwasserstoffe. Zudem kann über die gestufte Luftzugabe die Brennraumtemperatur kontrolliert und die Strömungsturbulenz erhöht werden. Die technologisch einfachere Luftstufung findet eine sehr breite Anwendung in allen üblichen Feuerungssystemen.

Die Brennstoffstufung ist an einen im Rauchgas gut dispergierbaren/mischbaren Brennstoff gebunden. Problemlos ist dies durch die Anordnung unter- und überstöchiometrischer Brenner in Staubfeuerungen möglich. Für die Verbrennung von grobstückigen Brennstoffen in Rost- oder Wirbelschichtfeuerungen ist die Verwendung zusätzlicher Brennstoffe vonnöten. Um eine nachgeschaltete reduzierende Stufe zu schaffen, wird z. B. bei Müllverbrennungsanlagen (MVA) oberhalb der Verbrennungszone Erdgas eingedüst. Aufgrund der notwendigen, nachgeschalteten Luftstufe ist dieses Verfahren (reburning) an ausreichende Raumkapazitäten sowie an den zusätzlichen teuren „Edel“-Brennstoff gebunden.

Der gezielte Betrieb einer Feuerung bei kleinem Luftüberschuss nennt sich Low-excess-air (LEA). Der sinkende Luftüberschuss führt zu einer verringerten Bildung von Brennstoff- NO_x und zum Anstieg der Verbrennungstemperatur. Dies muss durch entsprechende Maßnahmen kontrolliert werden (s. folgender Abschnitt: Brennraumkühlung).

Brennraumkühlung

Die Kühlung des Brennraumes kann auf direktem und indirektem Weg geschehen. Direkte Kühlung soll im Folgenden als Kühlung durch stoffliche Vermischung von Kühlmedium und Rauchgas, indirekte Kühlung als Kühlung ohne stoffliche Vermischung verstanden werden. Bei Aufrechterhaltung der Verbrennungstemperatur, muss die Brennstoffleistung erhöht werden, um die an das Kühlmedium übertragene Wärme auszugleichen. Auf diesem Weg wird das Verhältnis von Verbrennungsluft zu Brennstoff, das Luftverhältnis, verkleinert. Die verkleinerte Sauerstoffkonzentration verringert die Entstehung brennstoffstämmigen NO_x (s. Brennstoff- NO_x) und vergrößert den thermischen Wirkungsgrad der Anlage durch Minimierung des Abgasverlustes. Dies ist in der Verkleinerung des Rauchgasvolumens begründet (s. Gleichungen 2-9, feuchtes Rauchgasvolumen und Luftzahl λ).

$$\eta_{th} = 1 - q_{Unverbrannt} - q_{Asche} - q_{Abstrahlungsverlust} - q_{Abgas} \quad (1)$$

$$q_{Abgas} = \frac{V_{Rg,f(\lambda)}}{H_u} \cdot c_{p,m} \Big|_{T_U}^{T_{Rg}} \cdot (T_{Rg} - T_U) \quad (2)$$

η_{th} = thermischer Wirkungsgrad

q_{Abgas} = Abgasverlust

$q_{Unverbrannt}$ = Verluste durch unvollständige Verbrennung

q_{Asche} = Verluste durch Ascheabscheidung

$q_{Stahlung}$ = Verluste durch Wärmestrahlung und -leitung

$V_{Rg,f}$ = feuchtes Rauchgasvolumen

$c_{p,m}$ = spezifische Rauchgaswärmekapazität

T_{Rg}, T_U = Rauchgas- u. Umgebungstemperatur

H_u = Heizwert des Brennstoffes

Gleichungen 2-9: Abgasverlust in Abhängigkeit von Luftverhältnis, Heizwert und Rauchgastemperatur bei vollständiger Oxidation des Brennstoffes

(Die geläufige Bezeichnung Abgasverlust wird hier nicht in Rauchgasverlust geändert, zum Begriff Rauchgas s. Glossar)

Direkte Brennraumkühlung

Die direkte Brennraumkühlung durch abgekühltes Rauchgas (Rauchgasrezirkulation) ist eine Methode zur Beeinflussung der Luftzahl. Simultan können durch diese Maßnahmen die Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Wirbelbettfluidisation im Teillastbetrieb einer Feuerung aufrechterhalten werden. Dazu wird abgekühltes, entstaubtes Rauchgas vom Prozessende mit Hilfe von Gebläsen in die Brennkammer eingeblasen.

Die Rauchgasrezirkulation erfordert:

- heißgängige Gebläse
- eigene Gasverteilungssysteme
- Regelung der Rezigasstrecke
- Beachtung des Säuretaupunktes.
- Rezi-Gas angepasste Strömungsquerschnitte.

Die direkte Kühlung des Verbrennungsprozesses durch Wassereindüsung wird bei Gasturbinen und Verbrennungsmotoren angewendet. Bei indirekter Nutzung der Rauchgasenthalpie durch Wärmeübertragung auf ein Arbeitsmedium ist dies nicht sinnvoll, da die Wassereindüsung den Abgasverlust vergrößert (ausgenommen ist die Brennwerttechnik). Mit dem Wasserdampfpartialdruck steigt zudem der Taupunkt des Wasserdampfes im Rauchgas und verringert die nutzbare Enthalpiedifferenz des Rauchgases.

Indirekte Brennraumkühlung

Die Feuerungen von Dampf- und Heißwassererzeugern werden üblicherweise mit wasserführenden Wärmeübertragern gekühlt. Diese können je nach System als Flossenrohrwände oder Membranwände, als Bettheizflächen (bei Wirbelschichtfeuerungen) oder in der Bauart eines Flammrohr-/Rauchrohrkessel ausgeführt sein. Mit der Brennraumkühlung kann das Hauptziel Nutzwärmemauskopplung simultan mit der Erhöhung des Anlagenwirkungsgrades

und Verringerung der Emissionen umgesetzt werden. Die Wärmeträgermedien können nach Verfahrenskonzept variieren. Üblich sind neben Wasser auch organische Flüssigkeiten und Luft; seltener metallische und mineralische Medien.

In Rost- und Wirbelschichtfeuerungen werden direkte und indirekte Kühlung meist in Kombination eingesetzt. Üblicherweise sind dabei die Brennraumwände die Verdampferheizflächen des Dampferzeugers. Die Rauchgasrezirkulation wird im Teillastbetrieb zur Aufrechterhaltung der Strömungsverhältnisse und zur Optimierung des Luftüberschusses eingesetzt.

2.5.3 Sekundäre Verfahren zur Minderung partikelförmiger Emissionen

Partikelbeladene Rauchgase besitzen einen ambivalenten Charakter. Tragen die heißen Partikel im Bereich der Strahlungszüge einen Großteil zum Wärmeübergang bei, so sind sie als Ablagerung auf den nachgeschalteten Konvektionsheizflächen unerwünscht, da sie den Widerstand der Wärmeübertragung erhöhen.

Bei allen Feuerungssystemen findet eine Abscheidung von Grobstäuben durch Umlenkung des Rauchgasstromes in den Rauchgaszügen und durch die Überströmung von Rohrbündeln aufgrund der Trägheits- und Schwerkraft statt. Die anfallenden Grobstaubmengen werden Kesselaschen genannt.

Bei nachgeschalteten Verfahren zur Partikelabscheidung kann prinzipiell zwischen nassen und trockenen Verfahren unterschieden werden. Nasse Verfahren sind aufgrund des erhöhten Aufwandes für die wasserführenden Systeme und die Wasserbehandlung im Bereich der dezentralen Kraft- und Wärmeerzeugung nicht üblich. Zum Stand der Technik gehören Zyklone sowie Gewebe- und Elektrofilter. Die Abscheideleistung hinsichtlich der Korngröße zeigt Abbildung 2-14 für verschiedene Abscheider.

Zyklone sind in ihrer Abscheideleistung begrenzt und dienen daher vorwiegend zur Grobstaubabscheidung bzw. zur Vorabscheidung bei hohen Staubfrachten.

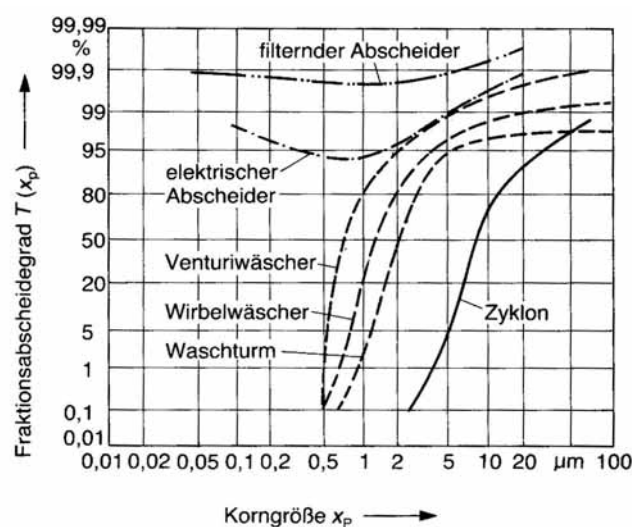


Abbildung 2-14: Fraktionsabscheidekurven verschiedener Staubabscheidesysteme
LÜTZKE & WILKES 1981 in FRITZ & KERN 1990 [13]

Zur Einhaltung der Grenzwerte werden hauptsächlich Gewebe- und Elektrofilter eingesetzt. Die Abbildung 2-15 und Abbildung 2-16 zeigen Ausführungen dieser Aggregate und stellen die Vor- und Nachteile der Abscheider heraus.

Elektrofilter, trocken

- Partikel werden elektrisch aufgeladen
- Abscheidung aufgrund der Kraftwirkung im elektrischen Feld zwischen Sprüh- und Niederschlagselektrode (elektrischer Wind)
- Periodische Abreinigung durch Klopfen, Vibration oder Spannungsabsenkung

Vorteile

- Hohe Abscheideleistung: 10 - 50 mg/m³
- Weiter Temperaturbereich (bis 700 °C)
- Kleiner Druckverlust
- Geringe Betriebskosten

Nachteile

- Hohe Investitionskosten
- Empfindlich gegenüber Änderung von Temperatur, Staubfracht, Volumenstrom
- Großer Platzbedarf
- Hochspannungsversorgung
- Qualifiziertes Personal
- Unverbranntes kann sich durch Entladungen entzünden
- Korrosion der Elektroden

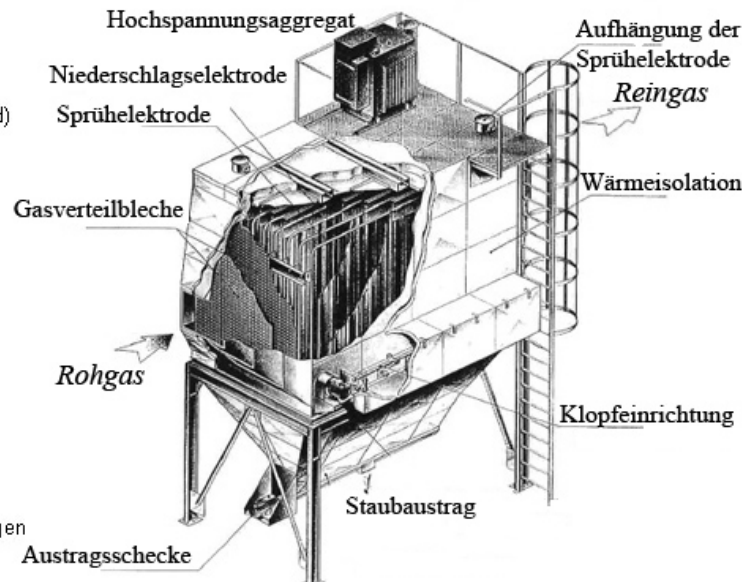


Abbildung 2-15: Trocken-Elektrofilter (MARUTZKY & SEEGER 1999 in BRÖKELAND 2008[6])

Trotz der höheren Betriebskosten sind im kleinen Leistungsbereich vor allem Gewebefilter anzutreffen. Ihre Attraktivität ist besonders durch die einfache Handhabung und die hohe Abscheideleistung über ein breites Partikelspektrum (s. Abbildung 2-14) gegeben. Die Abscheideleistung ist praktisch unabhängig von Staubfracht und Volumenstrom (also Lastpunkt der Feuerung). Neben der Staubabscheidung lassen sich zusätzlich gasförmige Schadstoffe - durch Additivdosierung (Sorption) und Schwermetalle - durch Kondensations- und Adsorptionseffekte an abgeschiedenen Feinstäuben reduzieren.

Für den ordnungsgemäßen Betrieb ist ein enger Temperaturbereich einzuhalten. Die Maximaltemperatur ist dabei durch das Filtermaterial (z. B. PTFE: 260 °C), die Minimaltemperatur ist durch den Taupunkt des Rauchgases (abhängig von S- und Cl-Anteil im Rauchgas: 60-200 °C) und das Verhalten hygroskopischer Aschen festgelegt. Je nach Anlagenkonfiguration kann eine Temperaturregelung (meist durch Wassereindüsung) notwendig sein. Das Filtermaterial eines Gewebefilters ist gewebt oder gefilzt und besteht je Rohgastemperatur und -qualität aus Kunststoff-, Glas-, Stein- oder Metallfasern.

Man unterscheidet zwei Bauformen: den Taschenfilter und den Schlauchfilter (häufigster Typ, s. Abbildung 2-16). Mit wachsendem Filterkuchen steigt die Abscheidewirkung des Filters, die einhergehende Erhöhung des Druckverlustes muss durch erhöhte Gebläseleistung (evtl. Sauggebläse) ausgeglichen werden. Die Abreinigung des Filterkuchens wird in Abhängigkeit vom zugelassenen Druckverlust pneumatisch (Druckluftstoß) oder mechanisch (durch Klopfen) durchgeführt.

Gewebefilter

- Abscheidung durch Sperrwirkung des Filter-Materials & elektrostatische Kräfte
- Periodische mechan. oder pneum. Abreinigung

Vorteile

- Hohe Abscheideleistung: 10 mg/m³
- Abscheideleistung unabhängig von Staubfracht u. Volumenstrom
- Additivzugabe möglich (Sorption)
- Schwermetallabscheidung
- Einfache Handhabung

Nachteile

- Hohe Investitionskosten
- Hohe Betriebskosten (i. Vgl. zum Elektrofilter)
- Großer Platzbedarf
- Enges Temperaturfenster für ordnungsgemäßen Betrieb
- Empfindlich gegen Funkenflug
- Korrosionsanfällig

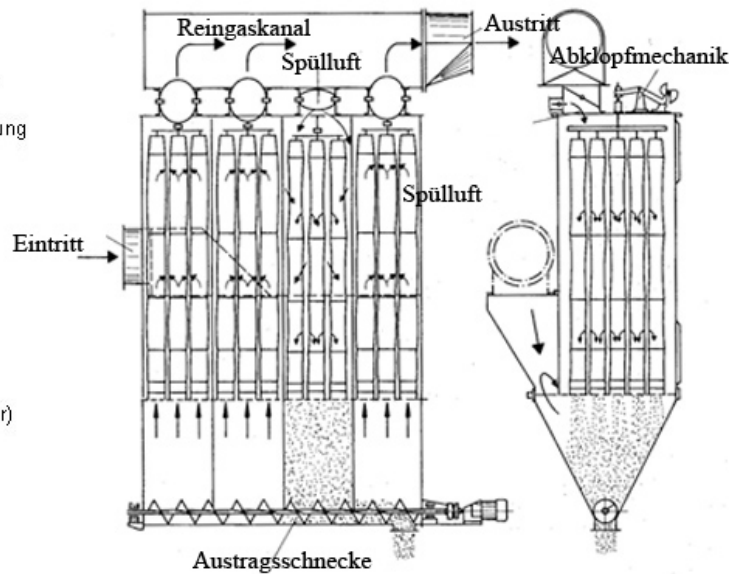


Abbildung 2-16: Mehrkammer-Schlauchfilter mit mechanischer Abreinigung (FRITZ & KERN 1990 [13])

2.5.4 Sekundäre Verfahren zur Minderung gas- und dampfförmiger Emissionen

Die Verfahren zur Emissionsminderung in Feuerungsrauchgasen beruhen auf den physikalischen Phänomenen Ad-, Absorption, Reduktion, Oxidation und Neutralisation (Einteilung s. Abbildung 2-12), die in technischer Ausführung oft kombiniert eingesetzt sind. Nachfolgend werden die für diese Arbeit wichtigen Verfahren vorgestellt, die als kostengünstige und technologisch einfache Verfahren für den Einsatz in Feuerungsanlagen kleiner Leistung geeignet sind.

Rauchgasentschwefelung

Die Verfahren der Rauchgasentschwefelung können in Additiv-, Trocken- und Nassverfahren eingeteilt werden.

Nass arbeitende Verfahren erzielen hohe Emissionsminderungsgrade (Definition s. Gleichung 2-10). Aber: Der Mehraufwand für die Handhabung der Waschlösung und der Schlämme sowie der potentiellen Notwendigkeit einer Entschwadung aufgrund der starken Rauchgasauskühlung, lässt Nassverfahren für dezentrale Feuerungssysteme ausscheiden.

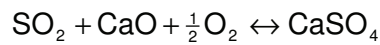
$$\eta_{\text{Verfahren}} = 1 - \frac{\text{SO}_{2,\text{Rein}}}{\text{SO}_{2,\text{Roh}}}$$

Gleichung 2-10: Minderungsgrad/Entschwefelungsgrad, Roh = Rohgaskonzentration, Rein = Reingaskonzentration

Rauchgasentschwefelung mit dem Additivverfahren

Das Additivverfahren, auch als Direktentschwefelung bezeichnet, ist durch die Zugabe von Kalkstein oder kalkbasierten Additiven zum Brennstoff oder in den Feuerraum charakterisiert. In der Feuerung reagiert das vorhandene Schwefeldioxid mit dem Kalziumdioxid des Additivs und Sauerstoff zu Gips. Es handelt sich um eine Neutralisationsreaktion nach Gleichung 2-11 (s. Tests zur Schwefeleinbindung). Der Vorteil dieser Methode liegt in der Einsparung eines

separaten nachgeschalteten Reaktionsraumes für die Schwefeleinbindung. In der Brennkammer findet die Wärmefreisetzung des Brennstoffes und simultan die Schadstoffeinbindung statt.



Gleichung 2-11: Neutralisierung von SO₂ mit CaO

In Rostfeuerungen wird hierzu das staubförmige Additiv mit Hilfe von Luft eingedüst. So können bis zu 40% des SO₂ eingebunden werden. Die mangelnde Vermischung von Rauchgas und kalter Luft und der folglich kleinen Kontaktfläche zwischen Additivpartikeln und Schadgas verringern die Effektivität des Verfahrens. Das lokal hohe Temperaturniveau (ca. 1000 °C) verringert den Reaktionsumsatz der exothermen Reaktion. Versinterungen der Additioberfläche, die als Widerstand der diffusionskontrollierten heterogenen Reaktion wirken, hemmen die Einbindung zusätzlich.

In konventionellen Wirbelschichtfeuerungen kann aufgrund des Feuerungskonzeptes das Additiv mit dem Brennstoff oder eigenem Eintragssystem in grober Körnung dosiert werden. Das Additiv wird durch die abrasive Wirkung des heißen Wirbelbettes mechanisch und thermisch (kalziniert) aufbereitet. Aufgrund der sehr guten Vermischung der Reaktionspartner durch die Bettfluidisation werden Einbindungsgrade von mehr als 95 % erreicht. Neben SO₂ können so (in kleinerem Umfang) HCl und HF durch Neutralisation eingebunden werden. Diese Thematik ist Gegenstand der Untersuchungen im Kapitel 3.5.

Entschwefelung mit Trockenverfahren

Zu den trockenen Entschwefelungsverfahren ohne Regeneration des Absorbens zählt die Sprühabsorption, die auf dem Verfahren der Sprühtrocknung basiert. Eine pumpfähige alkalische Waschlösung (meist Ca(OH)₂-Lsg.) wird durch Eindüsung in das Rauchgas (meist im Gleichstrom) bei 120-160 °C in Kontakt gebracht. Der Reaktionsraum wird Sprühabsorber genannt. Der Verfahrensablauf kann wie folgt beschrieben werden:

- Zerstäubung der Absorbens (Zweistoffdüsen mit Druckluft, Rotationszerstäubung ...etc.)
- Vermischung mit dem Rauchgas und Absorption/Neutralisation des SO₂ (bei simultaner Wasserverdampfung)
- Abscheidung der trockenen Produktstäube im Sprühabsorber und nachgeschalteten Partikelabscheider.

Substituiert man die Waschlösung durch Kalkstaub, spricht man von der Trocken-Sprühabsorption (s. Abbildung 2-17). Beide Verfahren - trockenes und semitrockenes Verfahren – sind durch Abwasserfreiheit und durch Prozesstemperaturen gekennzeichnet, die deutlich über dem Wasserdampftaupunkt des Rauchgases liegen. Somit entfällt die Wiederaufheizung der Abgase zur Entschwadung. Die resultierenden, geringen Investitions- und Betriebskosten sind die Vorteile der trockenen Variante gegenüber nassen Verfahren zur Rauchgasentschwefelung. Das trockene und semitrockene Verfahren wird vorzugsweise mit einem Gewebefilter

(Sorptionsfilter) kombiniert. Im kalkreichen Filterkuchen findet bei kleinen Gasgeschwindigkeiten ein großer Teil der Schadstoffeinbindung statt. Mit dem Verfahren können auch andere saure Schadgase, wie HCl und HF neutralisiert werden.

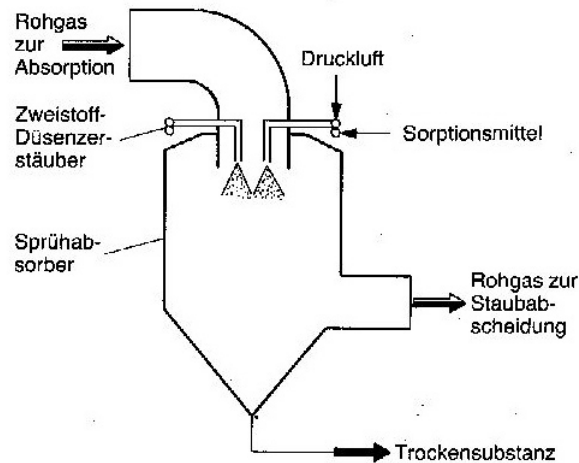


Abbildung 2-17: Trocken-Sprühabsorber, FRITZ & KERN (1990) [13]

Das trockene Verfahren ist im Bereich der Abgasreinigung von Kraftwerken und besonders bei der Verbrennung von Abfällen von zentraler Bedeutung. Durch den Einsatz von speziellen Kalkprodukten hoher reaktiver Oberfläche ist die Effizienz mit der semitrockenen Sprühabsorption ($\eta_{\text{SO}_2} > 95\%$) vergleichbar.

Das Verfahrensprodukt sind rieselfähige Partikel, die aus Brennstoffasche und unverbrauchtem sowie umgesetztem Absorbens bestehen. Eine Rückführung des Absorbens erhöht die Effizienz der Sprühabsorption. Die konstruktive Ausbildung von Sprühabsorbern zur Erhöhung der Vermischung und Verlängerung der Kontaktzeit von Absorbens und Rauchgas variieren in der technischen Ausführung der Aggregate.

Durch Beimengung von 3 - 5 % Aktivkohle bzw. Herdofenkoks (HOK) können simultan Schwermetalle und Dioxine abgeschieden werden (s. Abschnitt Adsorption). Dies steigert die Attraktivität der Trocken-Sprühabsorption für dezentrale Anlagen zur Abfallverbrennung.

2.5.4.1 *Entstickungsmethoden*

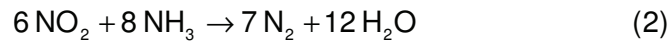
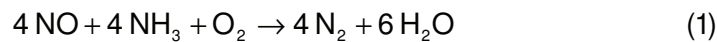
Primäre Methoden der Stickoxidminimierung sind kostengünstiger zu realisieren als sekundäre. Sekundäre Methoden sind bei hohen Verbrennungstemperaturen (thermische NO_x), hohen Brennstoff-Stickstoffanteilen und niedrigen Grenzwerten erforderlich, also bei der Forderung nach einer hohen Entstickungsleistung. Die selektiven katalytischen und nichtkatalytischen Reduktionsverfahren (engl.: selective catalytic reduction (SCR), selective non catalytic reduction (SNCR)) sind die Hauptanwendungen im Bereich der sekundären Entstickung.

Beide Verfahren arbeiten mit ammoniakhaltigen Reduktionsmitteln, die in das NO_x -reiche Rauchgas eingedüst werden. Das NO_x reagiert im Verfahren SNCR bei hohen Temperaturen (850 - 1100 °C) im heißen Rauchgas mit Sauerstoff zu molekularem N_2 und Wasserdampf. Bei der SCR kann NO_x aufgrund der Gegenwart des Katalysators bei niedrigen Temperaturen von 180 - 450 °C und verringertem Einsatz von Reduktionsmittel ablaufen.

Aufgrund der hohen Anschaffungskosten und kurzen Standzeiten eines Katalysators scheidet die SCR als Option für die dezentrale Rauchgasbehandlung kleiner Anlagen aus.

Selektiv-nicht-katalytische Reduktion

Als Reduktionsmittel werden gasförmiges Ammoniak (NH_3), Ammoniaklösung (NH_3 -Lsg.) bzw. NH_4OH), Harnstofflösung ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -Lsg.) und Ammoniumsulfat-Lösung ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg.) verwendet. NH_3 wird, falls notwendig, im ersten Verfahrensschritt nicht verfügbar gemacht. Dies kann extern in einem separaten NH_3 -Generator (Verdampfer) oder intern im Rauchgas der Feuerung: durch thermischen Aufschluss und Verdampfung geschehen. Die Reduktionsreaktion von NO und NO_2 mit NH_3 zeigen die Gleichungen 2-12.



Gleichungen 2-12: Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak

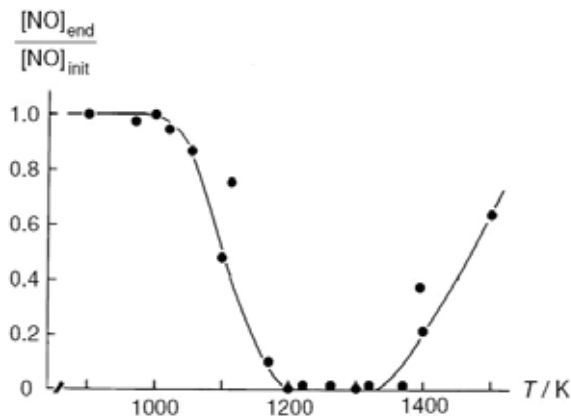
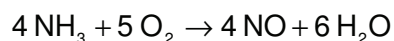


Abbildung 2-18: Temperaturabhängigkeit der NO_x -Reduktion mit NH_3 WARNATZ [47]

Die Temperaturabhängigkeit der Reduktion zeigt die Abbildung 2-18. Die Kennlinie weist ein Temperaturfenster von 850 - 1100 °C als optimal für die Reduktion von NO_x aus. Unterhalb des Temperaturbereiches werden die NO_x durch das NH_3 nicht reduziert, nicht umgesetztes Reduktionsmittel tritt als NH_3 -Emission (NH_3 -Schlupf) auf, die durch Emissionsgrenzwerte limitiert ist. Oberhalb des Temperaturfensters wird NH_3 zunehmend oxidiert und tritt somit als Sekundäremission (Gleichung 2-13) auf.



Gleichung 2-13 Ammoniak-Oxidation

Das SNCR-Verfahren ist Gegenstand der Untersuchungen in Abschnitt 3.3.

Adsorptionsverfahren

Die Anlagerung von gas- oder dampfförmigen Schadstoffen an einen grenzflächenaktiven Feststoff (Adsorbens) heißt Adsorption, und kann unterschiedlicher Qualität sein. Entsprechend der Bindungsstärke der Anlagerung spricht man von physikalischer oder chemischer Adsorption. Die Adsorbens ist durch eine hohe innere Oberfläche und eine temperatur-, und druckabhängige Beladungskennlinie gekennzeichnet. Die Adsorption kann, ihrem Wesen entsprechend, mit der Kondensation verglichen werden. So führen niedrige Temperaturen und hohe Drücke/Partialdrücke zu einer erhöhten Adsorptionsrate. Komplementäre Betriebsparameter lösen die Bindungen zwischen Adsorbtiv (angelagerte Verbindung) und Adsorbens. Die Regeneration eines Adsorbens kann folglich durch Temperatur- und Druckwechsel, in speziellen Fällen auch durch Extraktion erfolgen. Zum Stand der Technik bei Adsorptionsapparaten gehören Festbett-, und Wanderbettadsorber, mehrstufige Wirbelschichtadsorber, sowie Adsorptionsräder. Als Adsorbens in Rauchgasbehandlung wird vorwiegend Aktivkohle oder Braunkohlenstaub (auch Herdofenkoks) verwendet.

Bei der Verwendung von Aktivkohle als Beimischung zum Kalkstaub eines Trocken-Sprühabsorbers verzichtet man auf die Regeneration des Adsorbens. Durch diese Zumischung lassen sich flüchtige organische Schadstoffe und Schwermetalldämpfe adsorbieren. Bei der Zumischung muss auf die thermische Stabilität der Adsorbentien geachtet werden. Da der Reststoff des Verfahrens deponierfähig bleiben soll, ist der Anteil des Aktivkokses bei vollständigem Ausbrand des Brennstoffes auf 5 % (Glühverlustkriterium der Deponieklasse 2) begrenzt.

2.6 Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion

Aufgrund der verstärkten Nutzung von Brennstoffen mit korrosionsfördernden Inhaltsstoffen, wie Abfällen und Biomasse, ist die rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion (HT-Korrosion) und ihre Minimierung ein wichtiger Aspekt der Konzeption und Auslegung von Feuerungsanlagen. Grund hierfür sind die hohen betriebswirtschaftlichen Kosten durch häufigere und längeren Anlagenstillstandszeiten (ausbleibende Erlöse) und die erhöhten Kosten der Instandhaltung.

Die im Hauptteil der Arbeit vorgestellten Emissionsminderungsmethoden verändern die Zusammensetzung des Rauchgases und die Qualität der mitgeführten Stäube grundlegend. Die Auswirkungen dieser Maßnahmen auf das Korrosionspotential des Rauchgases sind Gegenstand der Untersuchungen in Kapitel 3. Dazu sollen im folgenden Abschnitt die bekannten Mechanismen der HT-Korrosion sowie verschiedene Ansätze zur ihrer Minimierung dargestellt werden.

Korrosion ist eine Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die zu einer messbaren Veränderung des Werkstoffs und Beeinträchtigung seiner Funktionalität führen kann [10]. Die im Feuerungsbereich relevanten Korrosionsformen sind Erosionskorrosion, die Nieder- und die Hochtemperaturkorrosion.

Die Erosionskorrosion ist durch ein Zusammenwirken von mechanischer Oberflächenabtragung (Erosion durch Flugasche bzw. Partikel) und Korrosion gekennzeichnet, die zur Zerstörung der vom Abgas benetzten Schutzschicht (Oxidschicht) des Werkstoffes führt. Die

Niedertemperaturkorrosion, auch als elektrochemische Korrosion bezeichnet, hat ihre Ursache im Unterschreiten des Säuretaupunktes, wobei aggressive Säuren (wie z. B. Salz- oder Schwefelsäure) aus der Gasphase entstehen. Diese Art der Korrosion findet man in thermischen Entsorgungsanlagen eher selten [21].

Der Grund für die HT-Korrosion sind die im Brennstoff vorhandenen Verbindungen: Schwefel und Chlor, sowie Alkali- und Erdalkalimetalle, die bei Temperaturen $> 300\text{ °C}$ gegenüber den Stahlwerkstoffen korrosiv wirken können. Besonders betroffen sind die Verdampferheizflächen oberhalb des Feuerraums und die Überhitzerheizflächen; also Stahlwerkstoffe, die hohen Rauchgastemperaturen ausgesetzt sind.

Den Zusammenhang zwischen Heizflächen-, Rauchgastemperatur und Korrosionsgefährdung zeigt Abbildung 2-19, bekannt als Flingern'sches Korrosionsdiagramm mit Erweiterungen durch WARNECKE (s. WARNECKE 2003 in SPIEGEL 2005 [37]). Datengrundlage sind Messungen an der Müllverbrennungsanlage Düsseldorf-Flingern Ende der 70er Jahre. Diese Charakterisierung der Korrosionsgefährdung in Bereiche hoher und niedriger Korrosion ermöglicht eine grobe Abschätzung der Korrosionssituation bzw. -gefährdung einer Anlage oder eines Anlagenkonzeptes.

Alle rauchgasseitigen HT-Korrosionsformen sind thermisch aktivierte Prozesse. Die Abzehrung des Werkstoffes lässt sich durch eine Abfolge von Teilprozessen beschreiben:

- Zerstörung der schützenden Oxidschicht durch Reduktion und/oder Erosion
- Reaktion des Grundwerkstoffes mit dem Rauchgas und/oder dem Inventar des Heizflächenbelags
- Abtransport der Reaktionsprodukte von der Korrosionsfront in den Belag und das Rauchgas durch erhöhte Mobilität (Dampfdruck, Löslichkeit, Abrieb) der Reaktionsprodukte.

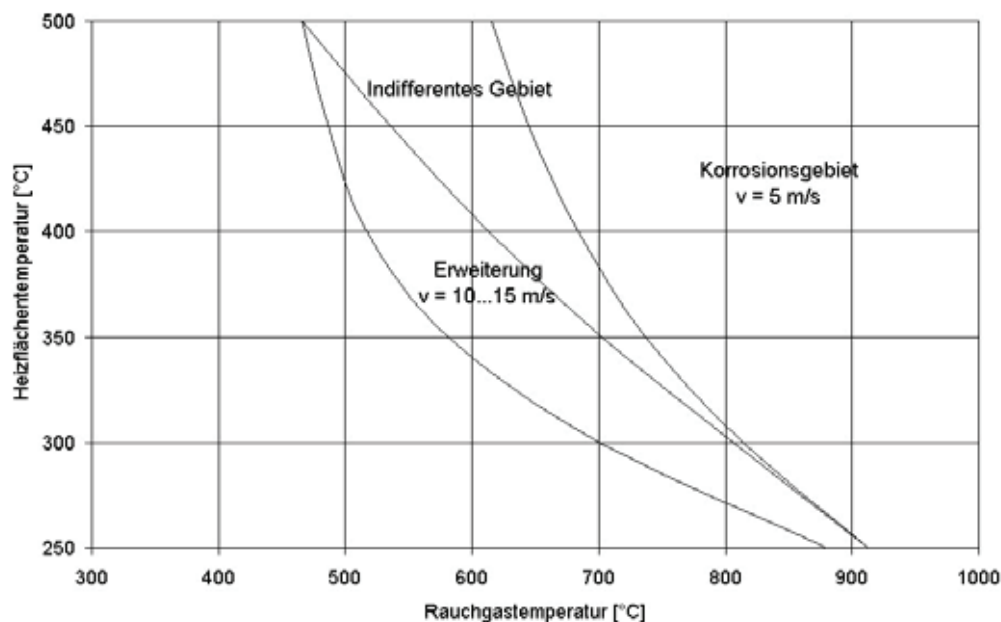


Abbildung 2-19: Erweitertes Flingern'sches Korrosionsdiagramm, nach WARNECKE 2003 in SPIEGEL et al. 2005 [37]

Die Einteilung der HT-Korrosions-Mechanismen ist in der Literatur nicht einheitlich. Die folgende Übersicht zeigt die identifizierten Korrosionsmechanismen anhand der Korrosionsursachen:

- Korrosion durch Chlor
- Korrosion durch Chloride
- Korrosion durch Salzsämelzen
- Korrosion durch Sulfat, Sulfid, CO.

Eine umfassende Literaturrecherche zu den Forschungsergebnissen über die HT-Korrosion der letzten Jahrzehnte wurde durch SCHROER und KONYS 2002 [33] vorgelegt.

2.6.1 Korrosion durch Chlor

Der direkte Angriff durch Chlorgas (Cl_2) oder Chlorwasserstoff (HCl) ist von der Temperatur und der Chlorkonzentration abhängig. Chlorgas gilt als reaktionsfreudiger, ist aber im feuchten Rauchgas laut DEACON-Gleichgewicht (s. Gleichung 2-7) nur in kleinen Mengen vorhanden. Die Abhängigkeiten der Korrosion durch HCl veranschaulicht Abbildung 2-20.

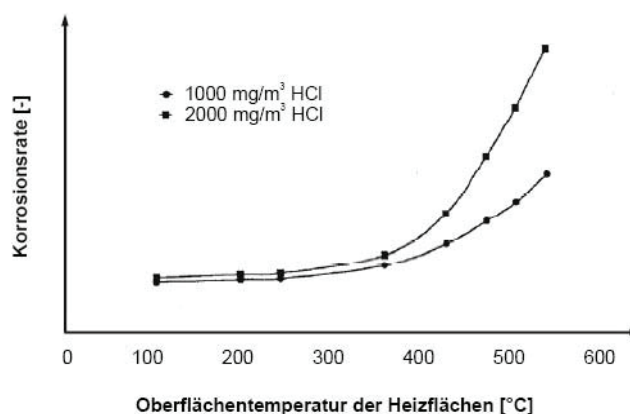


Abbildung 2-20: Chlorkorrosion in Abhängigkeit der Temperatur und Chlorkonzentration, STARKE 2000 in KLASSEN 2003 [21]

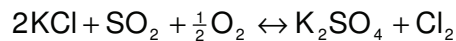
Die Korrosion ist durch flächige Abzehrungen gekennzeichnet und besitzt bei Oberflächentemperaturen oberhalb von 350 °C, hohen Chlorpartialdrücken und der Zugänglichkeit des Stahlwerkstoffes (Belag als Diffusionswiderstand) Bedeutung. Bei geringeren Temperaturen verliert die Konzentration als Ursache der Korrosion an Einfluss auf die Korrosionsrate.

Hohe Chlorpartialdrücke wie in Abbildung 2-20 dargestellt, sind für die Verbrennung von Abfall und behandeltem Altholz typisch.

2.6.2 Korrosion durch Chloride

Brennstoffaschen bilden Beläge. Als besonders kritisch sind diese auf den Konvektionsheizflächen anzusehen. Chloridhaltige Aschen können in dieser Situation als Chlorquelle auftreten und zu Korrosion führen. Möglich sind dabei zwei Reaktionsmechanismen:

1.) Abgelagerte Chloride können mit - in die porösen Beläge durch Diffusion eindringendem - SO_2 sulfatiert werden. Die Gleichung 2-14 zeigt diese Reaktion am Beispiel von Kaliumchlorid.



Gleichung 2-14: Freisetzung von Chlor durch Sulfatierung von Kaliumchlorid

Das frei werdende, lokal konzentrierte und sehr reaktive Chlor kann zur Werkstoffoberfläche diffundieren und hier durch Chlorierung des Eisens korrosiv wirken. Die entstandenen Eisenchloride besitzen innerhalb der Korrosionsfront durch ihren hohen Dampfdruck eine erhöhte Mobilität und werden bei Kontakt mit sauerstoffreichen Schichten zu Eisenoxiden umgesetzt. Hierbei frei werdendes Chlor kann ins Rauchgas abtransportiert werden oder steht für den erneuten Korrosionsprozess zur Verfügung. Solange die Chlorverluste durch Diffusion nach außen durch Gewinne über gasförmig und partikulär antransportierte Chloride (Sulfatierung) ausgeglichen werden können, bleibt dieser Kreislauf bestehen [46]. Die Korrosionsfront auf dem Werkstoff zeigt eine charakteristische Abfolge von Schichten, die an einer dünnen Eisenchloridschicht auf dem Werkstoff mit einer anschließenden ausgeprägten Eisenoxidschicht zu erkennen ist. Schematisch ist dies in Abbildung 2-21 dargestellt. In den Belag übergehend folgt eine Schicht aus Mischsalzen, die mit Chloriden als eine Chlorquelle funktioniert.

Dieser Korrosionstyp (im Folgenden *Sulfatierung von Chloriden* genannt) ist ein thermisch aktivierter, diffusionskontrollierter Vorgang, der auf dem Vorhandensein von Chloriden und SO_2 im Rauchgas beruht.

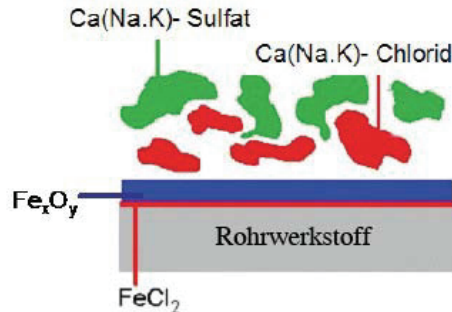
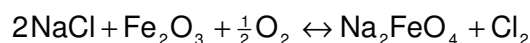


Abbildung 2-21: Charakteristischer Schichtaufbau der Korrosionsfront bei HT-Chlorkorrosion durch Sulfatierung von Chloriden, WALDMANN 2007 bearbeitet [46]

2.) Als Chlorquelle für die Chlorkorrosion kommt neben gasförmigem Chlor aus dem Rauchgas und Chlor aus Sulfatierungsreaktionen des Belaginventars auch Chlor aus der direkten Reaktion von Eisenoxiden mit Chloriden nach der Reaktionsgleichung:



Gleichung 2-15: Chlorfreisetzung bei der Bildung von Natriumferrat

in Betracht. Dieser Mechanismus ist als so genannte chlorinduzierte „aktive Oxidation“ bekannt.

2.6.3 Korrosion durch Salzschnelzen

Schnelzen können in den Belägen auf zwei Wegen entstehen. So besitzen einige Salzverbindungen einen hohen Dampfdruck bei Feuerungstemperaturen. Diese Salzdämpfe kondensieren aus dem Rauchgas entsprechend des Temperaturgradienten in den kälteren Kesselregionen. Ein zweiter möglicher Weg der Schnelzenentstehung ist die Verschiebung der Belagszusammensetzung hin zu schnelzfähigen Gemischen durch Stoffeintrag und -umwandlung im Belag. Hierzu kann auch die zunehmende Erwärmung der Beläge durch die mit dem Belagswachstum (Fouling) verbundene Verschlechterung des Wärmeüberganges und erhöhte Rauchgastemperatur einen Beitrag leisten.

Der Abscheidung von Salzdämpfen und -aerosolen auf dem kalten Konvektionsteil eines Kessels im Anfahrvorgang kommt durch die Ausbildung einer Chloridschicht auf dem unversehrten Werkstoff eine besondere Bedeutung als Initialvorgang der HT-Chlorkorrosion (Korrosion durch Chloride) zu. Die Korrosion durch Schnelzen zeigt sich durch lokale (z. B. muldenförmige) Materialabzehrungen. Sie wirkt durch die erhöhte Mobilität in der Schnelze allgemein beschleunigend auf die anderen Korrosionsmechanismen. Schnelzen schädigen die schützende Oxidschicht und wirken im Besonderen durch die Löslichkeit von Eisenoxiden in der Schnelze, abhängig von ihrer Basizität.

Bei der Bildung schnelzfähiger Gemische sind niedrig schnelzenden Eutektika wie: Kalium- oder Natriumchlorid-Gemische (s. Abbildung 2-22) von großer Bedeutung.

Zusammensetzung	Schnelzpunkt
0,25 NaCl / 0,75 FeCl ₂	156°C
0,55 ZnCl ₂ / 0,45 KCl	230°C
0,6 KCl / 0,4 FeCl ₂	355°C
0,58 NaCl / 0,42 FeCl ₂	370°C

Abbildung 2-22: eutektische Salzmischungen und ihre Schnelzpunkte, SEIER 1997 in KLASSEN 2003 [21]

Ihre reinen Schnelzpunkte liegen alle über 700 °C. Aber auch Chlorid-Sulfat- sowie Chlorid-Schwermetallgemische zeigen zum Teil sehr niedrige Schnelzpunkte.

2.6.4 Korrosion durch Sulfate, durch CO, durch Sulfide

Laut SCHROER & KONYS 2002 geht von festen Sulfaten (ausgenommen eutektische Mischungen mit Chloriden) keine beschleunigte Korrosion aus (s. SCHROER & KONYS 2002 [33], s. 64).

Weiteres Korrosionspotential geht durch die korrosiven Wirkungen von gasförmigen CO und durch Sulfide aus. Für beide Formen sind reduzierende Rauchgase notwendig, die durch hohe Luftzahlen, gute Durchmischung der Rauchgase und Sekundärluft verhindert werden können.

2.6.5 Gewichtung der Korrosionsformen

Die Gewichtung der Korrosionstypen gestaltet sich schwierig, da diese vor allem vom Brennstoff und von den realisierten Rauchgas- und Werkstofftemperaturen, d. h. vom Konzept

der Wärmeauskopplung abhängig sind. Anhand der Veröffentlichungen zur HT-Korrosions-Problematik und den derzeitigen Ansätzen zur Minimierung der HT-Korrosion (s. folgender Abschnitt) kann aber ein Überhang der HT-Korrosion durch *Sulfatierung von Chloriden* herausgestellt werden.

Die *Korrosion durch Chlor* ist vorwiegend im feuerungsnahen Bereich bei hohen Temperaturen und Chlorkonzentrationen von Bedeutung. Auf Konvektionsheizflächen verliert dieser Korrosionstyp mit zunehmender Entwicklung der Belagsdicke an Bedeutung. Die Korrosion durch eutektische Salzschnmelzen ist ein häufiger Befund in Abfallverbrennungsanlagen im Zusammenhang mit Schwermetallverbindungen.

2.6.6 HT-Korrosions-Minderungskonzepte

Nachfolgend sind verschiedene Konzepte zur Minderung der HT-Korrosion aufgelistet. Die Einplanung des Heizflächenverschleißes durch rechtzeitigen Ersatz stellt kein Minderungskonzept dar, unter Umständen aber einen Weg, dem Problem in der Praxis zu begegnen.

- (Einplanung des Heizflächenverschleißes)
-

Konstruktive Schutzmaßnahmen - Heizflächenkonzept

- Überhitzerschaltung
- Externe Überhitzung mit sauberem Brennstoff
- Verlängerte Rauchgasverweilzeit vor Konvektions-Heizflächen durch Leerzüge zur Erhöhung der Selbst-Sulfatierung des Rauchgases
- Gezielte Abscheidung der Chloride aus dem Rauchgas
- Schutzverdampfer vor Überhitzerheizflächen
- (z. B. mit Abreinigungssystem als Schweinfurter Schadstofffalle, Patent GKS Schweinfurt GmbH)
-

Konstruktive Schutzmaßnahmen – Heizflächenwerkstoff

- korrosionsbeständige Werkstoffe (Incolloy)
- Werkstoffschutz durch Zustellung (Keramische Werkstoffe)
- Werkstoffschutz durch Oberflächenbehandlung
- elektrolytische Dickschichtvernickelung
- Auftragsschweißen von Chrom-Nickel-Verbindungen (Cladding)
- Thermisches Spritzen
-

Beeinflussung der Rauchgaszusammensetzung

- Sulfatierung der Chloride vor den Konvektionsheizflächen
- Dosierung schwefelhaltiger Additive
- (z. B. Dosierung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im ChlorOut®-Verfahren, Pat. Vattenfall AG)
- Mitverbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe
- Beeinflussung der Flugaschezusammensetzung
- (z.B. Asche-Salz-Proportions-Verfahren mit Belagssonde, Pat. CHEMIN GmbH)

2.6.7 ChlorOut®-Verfahren

Das ChlorOut®-Verfahren soll als Beispiel für ein Korrosionsminderungsverfahren vorgestellt werden und als Vergleich zur Bewertung der Ergebnisse des Korrosionstests in Kapitel 3 dienen.

Bei diesem Verfahren handelt es sich um die geregelte Eindüsung von Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ins Rauchgas nach der Brennkammer. Der Schwefelanteil der Verbindung dient zur Sulfatierung im Rauchgas mitgeführter Chloride; der Ammoniumanteil führt zur simultanen Rauchgasentstickung nach dem Prinzip der Selektiven-nicht-Katalytischen-Reduktion (SNCR). Die korrosionsrelevante Rauchgaszusammensetzung kann vor Anwendung des ChlorOut®-Verfahrens mit den Inhaltstoffen: SO_2 , HCl, Alkali-/Erdalkalichlorid (MCl) charakterisiert werden. Durch die Eindüsung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ändert sich die Zusammensetzung durch die Chlorsulfatierung zu: erhöhtem SO_2 und HCl sowie Alkali-/Erdalkalisulfat (MSO_4). Auf den nachfolgenden überströmten Heizflächen lagern sich nun Aschepartikel mit hohem Sulfatanteil und stark verringertem Chloridanteil ab.

Die Sulfatierung der Chloride wurde also vor Ablagerung der Aschen erzwungen. So kann die wichtigste Chlorquelle der HT-Chlorkorrosion unter Belägen vermieden werden und die HT-Korrosion auf diesem Weg gemindert werden. Die Sulfate sind hinsichtlich der HT-Korrosion, wie schon erwähnt, als weniger kritisch einzuschätzen.

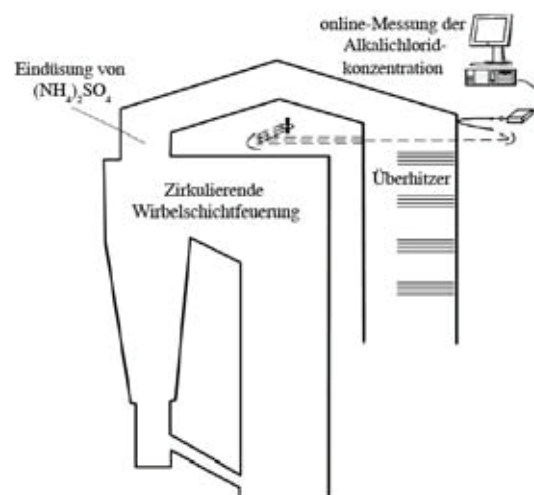


Abbildung 2-23: ChlorOut®-Verfahren, nach BROSTRÖM et al. 2007 [7], bearbeitet

Zur Regelung dieses ChlorOut®-Verfahrens kann der Anteil der Chloride repräsentativ anhand des Dampfdruckes von KCl photometrisch erfasst werden. Die Messung wird vor den kritischen Überhitzerheizflächen durchgeführt (s. Abbildung 2-23). Durch die Kenntnis des temperaturabhängigen Dampfdruckes von KCl sowie Messung des Dampfdruckes bei Eindüsung des Additivs kann der Sulfatierungsgrad und die Menge an Restchloriden abgeschätzt werden.

Das Verfahren ist bezüglich der Korrosionsminderung sehr effektiv und bietet eine simultane Rauchgasentstickung. Das Additiv - ein Grundstoff der Düngemittelherstellung - ist in großen Mengen verfügbar, herstellungsbedingt aber kostenintensiv. Der Erhöhung der SO_2 - und HCl-Konzentrationen durch das Verfahren muss in Bezug auf die Taupunkterhöhung des Rauchgases und bei der Dimensionierung der Emissionsminderung Beachtung geschenkt werden. Auf zusätzliche Aggregate für die Rauchgasentstickung kann verzichtet werden.

3 Praktische Tests zur Emissionsminderung in der stationären Wirbelschichtfeuerung

Dieses Kapitel stellt Testreihen, die zum Thema Emissionsminderung am Lehrstuhl Umwelttechnik durchgeführt wurden, vor. Ausgewählte Testergebnisse sind emissionsbezogen zusammengefasst. Behandelt werden die Emissionen CO, C_{org}, NO_x, SO₂ und HCl. Es wird gezeigt, dass unter Berücksichtigung der Verfahrensanforderungen diese Emissionen mit einfacher Technik im Wirbelbett und im Freeboard der SWSF minimiert werden können.

Staub sowie Dioxine und Schwermetalle, als kritische Emissionen bei der Biomasse- bzw. Abfallverbrennung bekannt, sind nicht Gegenstand der Untersuchungen. Diese Emissionen können in sekundären Aggregaten nach dem Stand der Technik sicher kontrolliert werden (s. Sorptionsverfahren (Abschnitt 2.5.4)).

Die Veränderung der Rauchgaszusammensetzung durch Verfahren zur Emissionsminderung kann Einfluss auf das Korrosionspotential des Rauchgases haben. Dies wird in Abschnitt 3.6 mit einem HT-Korrosionstest untersucht.

Für die Tests werden keine bettbildenden Brennstoffe verwendet (hierzu s. Abschnitt 4). Einleitend wird die Methodik der Testreihen vorgestellt.

3.1 Methodik der Testreihen

3.1.1 Quasistationarität und Testablauf

Hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Messergebnisse und ihrer Aussagekraft zur Integration der erprobten Verfahren in gewerblichen Anlagen ist der Begriff der Stationarität von Bedeutung. Stationarität, also Unabhängigkeit der Prozessgrößen von der Zeit, ist nur unter Laborbedingungen zu erreichen. Bei ausgeführten Feuerungssystemen bringen Änderungen des Energiebedarfs beim Verbraucher, der Brennstoffqualität, der Witterung... etc. das System aus seinem thermischen und stofflichen Gleichgewichtszustand und müssen kompensiert werden.

Bei der langsamen Änderung der Prozessgrößen spricht man von einem quasistationären Zustand. Änderungen vollziehen sich hinreichend langsam, so dass gemittelte Messwerte über einen entsprechenden Zeitraum aussagekräftig für den Prozesszustand sind. Um die mit Expansion und Kontraktion des Wirbelbettes schwingenden Messwerte (besonders Rauchgaskonzentrationen & Drücke) durch Mittelwertbildungen zu beurteilen, muss der Bewertungszeitraum ausreichend lang sein (angestrebter Bewertungszeitraum: > 1 h).

Das Aufheizen der SWSF DN 400 wird mit Erdgas durchgeführt. Die Betriebsfüllung (Bettmasse im Betriebszustand) beträgt üblicherweise 240-250 kg. Die Ruheschichthöhe des Wirbelbettes beträgt 95 cm (30 dm³ Totvolumen durch den offenen Düsenboden). Nach 5-

stündiger Startphase wird anhand der Lufttemperatur vor Düsenbodeneintritt (s. Abb. 2.4: TIR 123) bei zugeschalteter Luftvorwärmung der Zeitpunkt des Testbeginnes festgelegt. Erfahrungen haben gezeigt, dass bei Erreichen einer Lufttemperatur von 350 °C die zeitlichen Temperaturgradienten der SWSF (Betriebstemperatur des Wirbelbettes ca. 850 °C) deutlich abflachen und das System in einen thermischen Beharrungszustand (Quasistationarität) übergeht. An diesem Punkt setzen die Tests zur Emissionsminderung (ohne oder mit Luftvorwärmung) an und erlauben so eine Vergleichbarkeit der Testreihen untereinander.

3.1.2 Ermittlung der Massenströme

Die Bestimmung der Massenströme der Brennstoffe und der Additive ist notwendig für die Wärmestrombilanzierung, die Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes, die Ermittlung der Schadstofffracht bei einer Dotierung des Brennstoffes sowie für die Planung und Kontrolle des Brennstoff- und Additiveinsatzes.

Die Methode erfolgt über die Korrektur der „kalten“ Förderkennlinie mit der Massenbilanz des Tests.

Im kalten Zustand wird dazu eine Förderkennlinie des Eintragsaggregates (Förderung in die leere Brennkammer der SWSF) aufgenommen. Die Kennlinie zeigt den Zusammenhang zwischen Fördergut-Massenstrom (\dot{m}_{kalt}) und Steuersignal des Förderers (hier: Motorfrequenz f) in der Form einer Geradengleichung mit den Koeffizienten a und b (s. Gleichung 3-1(1)).

$$\dot{m}_{\text{kalt}} = a_{\text{kalt}} \cdot f + b_{\text{kalt}} \quad (1)$$

$$\overline{\dot{m}}_{\text{kalt}} = a_{\text{kalt}} \cdot \bar{f}_{\text{Versuch}} + b_{\text{kalt}} \quad (2)$$

$$m_{\text{kalt}} = \overline{\dot{m}}_{\text{kalt}} \cdot dt_{\text{Versuch}} \quad (3)$$

$$\dot{m}_{\text{heiß}} = \frac{m_{\text{kalt}}}{m_{\text{Versuch}}} (a_{\text{kalt}} \cdot f(t) + b_{\text{kalt}}) \quad (4)$$

Gleichung 3-1: Korrektur der „kalten“ Förderkennlinie mit der Massenbilanz des Tests

Im heißen Zustand der SWSF weist das Eintragssystem (z.B. Feststoffschneckenförderer) veränderte Bedingungen für die Gutförderung auf. So führen z. B. die höhere Temperatur der Schneckenwendel zu Anbackungen, der veränderliche Gegendruck zur Verpressung des Förderguts und zur Vergrößerung des Motorschlupfes. Dieser Umstand erfordert eine Korrektur der „kalten“ Kennlinie.

Dazu wird die kalte Kennlinie mit dem Verhältnis aus der theoretisch nach kalter Kennlinie geförderten Menge (m_{kalt}) und der realen aus Wägung ermittelten Menge des Förderguts (m_{Versuch}) korrigiert (s. Gleichung 3-1 (4)). Zur Bestimmung des Mittelwertes des Steuersignals (\bar{f}_{Versuch}) über den Testzeitraum und die Eingrenzung der Testdauer (dt_{Versuch}) werden die Messwerte und die Standbucheintragungen herangezogen. Dieses Vorgehen ermöglicht zeit- aufgelöste Bestimmung des Massenstromes. Der Korrekturfaktor und die Koeffizienten der Geradengleichung können zu einer neuen Geradengleichung der Form $y = a \cdot x + b$ zusammengefasst werden.

Werden dem Brennstoff kleine Mengen einer Dotierung beigelegt, so dass es zu keiner wesentlichen Änderung der Gesamt-Schüttdichte kommt, so kann der Teilmassenstrom der Dotierung hinreichend genau über seinen Anteil an der Mischung berechnet werden (s. Gleichung 3-2).

$$\dot{m}_{\text{Gesamt}} = \dot{m}_{\text{Br}} + \dot{m}_i \quad (1)$$

$$\dot{m}_i = \dot{m}_{\text{Gesamt}} \cdot x_i \quad (2)$$

Gleichung 3-2: Bestimmung des Teilmassenstromes bei Brennstoffdotierung

Auf diesem Weg werden Planung und Kontrolle der Brennstoffdotierung mit Schwefelpulver und PVC-Schnitzeln durchgeführt. Weiter dient diese Methode als Teilschritt zur Berechnung der theoretischen Emission und des Transferfaktors eines Schadstoffes (s. Gleichung 3-4). Es hat sich als hilfreich erwiesen, bei ähnlichen Fördergütern die bekannte Förderkennlinie für das neue Gut rechnerisch anzupassen und so auf den Kalttest zu verzichten. Dies kann ausreichend genau durch die Multiplikation der bekannten Kennlinie mit dem Verhältnis der Schüttdichten aus neuem Fördergut (ρ_{neu}) und bekanntem Gut (ρ_{bekannt}) geschehen (s. Gleichung 3-3.).

$$\dot{m}_{\text{neu}} = \frac{\rho_{\text{neu}}}{\rho_{\text{bekannt}}} (a_{\text{bekannt}} \cdot f + b_{\text{bekannt}})$$

Gleichung 3-3: Anpassung der Förderkennlinie an ein neues Gut

3.1.3 Bestimmung des Minderungsgrades von Emissionen

Aufgrund der Anwendung von Emissionsminderungsverfahren im Wirbelbett und Freeboard der SWSF kann der Emissionsminderungsgrad nach Gleichung 2.10 nur durch zeitlich aufeinander folgende Messungen ermittelt werden. Hierzu werden Messwerte desselben Probenahmeortes mit und ohne Minderungsverfahren verrechnet. Die zeitgleiche, räumlich getrennte Messung der Roh- und Reingasqualität sekundärer Minderungsverfahren ist an der Anlage nicht möglich. Entsprechend des Testkonzeptes und der untersuchten Emission wird sich so auf eine unbeeinflusste Referenzemission am Anfang oder Ende der Testkampagne bezogen und so der Minderungsgrad ermittelt.

Die Berechnung der Emission aus ihrem Brennstoffanteil und dem Brennstoffdurchsatz liefert nur einen theoretischen Wert der Emission. Die Schadstoffe reagieren z. T. mit den Brennstoffaschen und möglicherweise auch mit dem Reaktorgefäß (z. B. Chlor & Schwefel) und gehen deshalb nicht zu 100 % ins Rauchgas über. Dieses Phänomen kann mit dem Transferfaktor erfasst und bewertet werden. Der Transferfaktor ist als das Verhältnis von gemessener und theoretischer Emission (alternativ: Verhältnis von Massen- oder Molenströmen) dargestellt (Gleichung 3-4).

$$f_{\text{Trans,SO}_2} = \frac{\text{SO}_{2,\text{Messung}}}{\text{SO}_{2,\text{theoretisch}}}$$

Gleichung 3-4: Bestimmung des Transferfaktors eines Schadstoffes

Bei anderen Verbindungen entscheiden Luftzahl, Temperatur und Rauchgaszusammensetzung über den Freisetzungsgrad als Emission (z. B. NO_x). Hier ist die Umrechnung auf Bezugssauerstoffkonzentrationen bei vergleichenden Betrachtungen zu beachten.

3.1.4 Manuelle Bestimmung der HCl-Emission im Rauchgas

Die HCl-Emission wird nach dem vorgeschlagenen Verfahren der DIN EN 1911-1 (1998-07) „Emissionen aus stationären Quellen - Manuelle Methode zur Bestimmung von HCl - Teil 1-3“ durchgeführt. Zur nicht-isokinetischen Probenahme wird ein angesaugter Teilvolumenstrom des Rauchgases in deionisiertem Wasser gewaschen (Absorptionsgrad von HCl in Wasser > 96 %) und quantitativ erfasst. Die Waschlösung wird ionenchromatographisch analysiert und die ermittelte Chlorkonzentration als Emission auf das Rauchgasvolumen bezogen. Ein Schema zum Aufbau dieser Probenahmeeinrichtung zeigt Anhang B.

3.1.5 Methode zur Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes

Die Bestimmung der Rauchgasmenge ist für die Quantifizierung des Schadstoffstromes und die Bemessung der Additivmenge zur Emissionsminderung, aber auch zur Wärme-strombilanzierung und Ermittlung der Gasgeschwindigkeit notwendig. Der übliche Weg zur Bestimmung des Rauchgasvolumenstromes erfolgt nacheinander über die Elementaranalyse des Brennstoffs, die Bestimmung der Rauchgasvolumina mit der exakten Verbrennungsrechnung und die Quantifizierung des Volumenstromes mit dem Brennstoffmassenstrom und der Sauerstoffkonzentration im Rauchgas (Berücksichtigung der Verdünnung) nach Gleichung 3-5.

$$\dot{V}_{\text{Rauchgas},f} = \dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot (V_{\text{tr,min}} + V_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \frac{21}{(21 - \text{O}_2)}$$

Gleichung 3-5: Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes über die Verbrennungsrechnung, Brennstoffmassenstrom und Sauerstoffkonzentration

Die starke Abhängigkeit dieses Rechenganges von der Elementaranalyse (als rechnerisches Ergebnis von Trocknung-, Veraschungs- und qualitativer Verbrennungsanalyse) weist einige Unzulänglichkeiten als Fehlerquellen auf. Dazu gehören u. a. die Repräsentativität der Stichprobenanzahl und der Probengröße (für die Elementaranalyse im Grammbereich) sowie die Unmöglichkeit einer zeitnahen Analyse, die qualitative Änderungen der Brennstoffeigenschaften erfasst. Die indirekte Bestimmung des Brennstoffmassenstromes ist ebenfalls eine korrekturbedürftige Methode, wie der vorherige Abschnitt zeigt.

Nachfolgend soll ein neuer Ansatz zur Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes eingeführt werden, der unabhängig vom Brennstoffmassenstrom und der Elementaranalyse ist und eine zeitnahe Bewertung des Rauchgasstromes ermöglicht. Diese Methode wurde bei der Testdurchführung und -auswertung angewendet.

Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes über den inerten Stickstoffanteil und den „Rauchgasfaktor“

Für die (feuchte) Verbrennungsluft werden folgende Annahmen vereinbart:

- Spurengase: Ar, CO₂... etc. werden vernachlässigt
- Idealierte Zusammensetzung der Verbrennungsluft:
 $O_{2\,f,\,atmos.} = 20,64 \, \%$ (Nullwert der ZIROX-Sonde, gerätspezifischer Wert)
 $H_2O_{atmos.} (O_{2\,f,\,atmos.}) = 1,48 \, \%$ ($T = 20 \, ^\circ C$, $\phi = 60\%$,)
 $N_{2\,f,\,atmos.} = 100 - O_2 - H_2O = 1 - 0,2064 - 0,0148 = 0,7788 \, m^3/m^3 = 77,88 \, \%$

Für das Rauchgas werden folgende Annahmen vereinbart:

- Schadgase: SO₂, HCl, NO_x, CO, C_{org.}... etc. werden vernachlässigt
- Brennstoffstämmiges N₂ wird vernachlässigt
- Eine Abschätzung des Fehlers durch diese Annahmen ist dem Anhang C beigelegt (s. Anhang C)

Die Berechnungsmethode erfordert die Messung folgender Prozessgrößen:

- Verbrennungsluftvolumenstrom (\dot{V}_{Luft})
- trockene und feuchte Sauerstoffkonzentration ($O_{2\,f}$, $O_{2\,tr}$)
- CO₂-Konzentration (CO₂)

Die Berechnungsmethode ist für Flüssig- und Festbrennstoffe geeignet; sie ist nicht auf Brenngase mit hohem Stickstoffanteil, wie z. B. Deponiegas anwendbar, da der Stickstoffanteil durch das Brenngas nicht messtechnisch erfasst wird.

Für die Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes über den Luftstickstoffanteil wird angenommen, dass der Luftstickstoff nicht an der Verbrennung teilnimmt ($V_{N_2} =$ konstantes Volumen). Daraus lässt sich schließen, dass die Konzentrationsänderung des Stickstoffs von der Verbrennungsluft zum feuchten Rauchgas Aufschluss über das Verhältnis von Luftvolumen zu Rauchgasvolumen zulässt (Gleichung 3-6 (3)).

$$V_{N_2} = \text{konstant} \quad (1)$$

$$V_{N_2} = N_{2,\,Rauchgas,\,f} \cdot V_{Rauchgas,\,f} = N_{2,\,atmos.,\,f} \cdot V_{Luft} \quad (2)$$

$$\frac{V_{Rauchgas,\,f}}{V_{Luft}} = \frac{N_{2,\,atmos.,\,f}}{N_{2,\,Rauchgas,\,f}} \quad (3)$$

$$f_{Rauchgas,\,f} = \frac{V_{Rauchgas,\,f}}{V_{Luft}} \quad (4)$$

$$f_{Rauchgas,\,f} = \frac{N_{2,\,atmos.,\,f}}{N_{2,\,Rauchgas,\,f}} \quad (5)$$

Gleichung 3-6: Bestimmung des Rauchgasfaktors über die Stickstoffkonzentrationsänderung (zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird im Folgenden der Gasanteil ohne das Symbol y dargestellt; z.B.: N₂ statt y_{N_2})

Dieses Volumen- bzw. Konzentrationsverhältnis wird im Folgenden als Rauchgasfaktor ($f_{RG,f}$) bezeichnet (Gleichung 3-6 (5)) und charakterisiert die relative Volumenänderung der Verbrennungsluft durch die thermochemische Umwandlung im Verbrennungsprozess. Der feuchte Luftstickstoffanteil ($N_{2,atmos.,f}$) berechnet sich durch Subtraktion der Hauptkomponenten der Verbrennungsluft: atmosphärischer Sauerstoffanteil ($O_{2,atmos.,f}$) und atmosphärischer Wasserdampfanteil ($H_2O_{atmos.,f}$) von 100 (Gleichung 3-7 (1)). Aufgrund der verwendeten Messtechnik sind diese Parameter vom Referenzwert (Temperatur und relative Luftfeuchte) der Signalumrechnung des Sauerstoffsensors (hier ZIROX-Sensor) abhängig. Der Stickstoffanteil des Rauchgases entspricht dem Subtraktionsrest der Hauptkomponenten des Rauchgases: O_2 , CO_2 und H_2O von 100.

$$N_{2,atmos.,f} = 1 - O_{2,atmos.,f} - H_2O_{atmos.} \quad (1)$$

$$N_{2,Rauchgas,f} = (1 - O_{2,f} - CO_{2,f} - H_2O) \quad (2)$$

$$N_{2,Rauchgas,f} = (1 - O_{2,tr} - CO_{2,tr}) * (1 - H_2O) \quad (3)$$

Gleichung 3-7: Bestimmung der Stickstoffanteile in der Verbrennungsluft und im Rauchgas

Der Wasserdampfanteil wird ebenfalls nicht direkt gemessen, kann aber durch ähnliche Überlegungen aus den Messwerten der trockenen und feuchten O_2 -Konzentration mit genau kalibrierten Messgeräten abgeleitet werden. Dabei kann man von einem konstanten O_2 -Volumen für die Zustände „trockenes“ und „feuchtes“ Rauchgas ausgehen.

$$V_{Rauchgas,f} = V_{Rauchgas,tr} + V_{H_2O} \quad (1)$$

$$V_{O_2} = \text{konstant} \quad (2)$$

$$V_{O_2} = O_{2,tr} \cdot (V_{Rauchgas,f} - V_{H_2O}) = O_{2,f} * V_{Rauchgas,f} \quad (3)$$

mit $V_{Rauchgas,f} = 1$ folgt :

$$\frac{O_{2,tr}}{O_{2,f}} = \frac{1}{(1 - H_2O)}; \quad (4)$$

$$\frac{O_{2,f}}{O_{2,tr}} = 1 - H_2O \quad (5)$$

$$H_2O = (1 - \frac{O_{2,f}}{O_{2,tr}}) \quad (6)$$

Gleichung 3-8: Bestimmung des Wasserdampfanteils über die feuchte und trockene O_2 -Konzentration

Mit Hilfe von Gleichung 3-8 (6) kann aus den O_2 -Messwerten die Wasserdampfkonzentration berechnet werden. Setzt man diesen Term in Gleichung 3-7 (3) ein und fasst zusammen, so berechnet sich der N_2 -Anteil im Rauchgas nach Gleichung 3-9 (1) und der Rauchgasfaktor nach Gleichung 3-9 (2) übersichtlich mit den O_2 - und CO_2 -Messwerten.

Die Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes kann problemlos mit der Multiplikation des Rauchgasfaktors und des Luftvolumenstromes erfolgen (Gleichung 3-10).

$$N_{2, \text{Rauchgas}, f} = (1 - O_{2, \text{tr}} - CO_{2, \text{tr}}) * \frac{O_{2, f}}{O_{2, \text{tr}}} \quad (1)$$

$$f_{\text{Rauchgas}, f} = \frac{N_{2, \text{atmos.}, f}}{(1 - O_{2, \text{tr}} - CO_{2, \text{tr}}) * \frac{O_{2, f}}{O_{2, \text{tr}}}} \quad (2)$$

Gleichung 3-9: Rauchgasfaktor als Funktion von O_2 , $CO_{2, \text{tr}}$

$$\dot{V}_{\text{Rauchgas}, f} = f_{\text{Rauchgas}, f} \cdot \dot{V}_{\text{Luft}}$$

Gleichung 3-10: Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes mit dem Rauchgasfaktor

Die Methode bietet:

- Unabhängigkeit von der (fehlerbehafteten) Elementaranalyse, besonders bei heterogenen Brennstoffen, wie Abfällen
- die Echtzeitbestimmung des Rauchgasvolumenstromes
- Unabhängigkeit vom Brennstoffdurchsatz, d. h. Unabhängigkeit von Störungen der Brennstoffförderung und Schwankungen des Brennstoffdurchsatzes aufgrund der Feuerungsregelung
- Berücksichtigung von Änderungen des Wasseranteils im Brennstoff (durch: Lagerung, Qualitätsschwankungen, Brennstoffaufbereitung)
- Berücksichtigung von prozessrelevanten Wassereindüsen ins Rauchgas
- Die Berechnung abgeleiteter Größen: Rauchgasgeschwindigkeit, Rauchgaswärmestrom, Wirkungsgrad der Wärmeübertragung

Als Beispiel ist der Rechengang in Gleichung 3-11 (1-4) mit repräsentativen Rauchgaskonzentrationen: $O_{2, f} = 0,115$; $O_{2, \text{tr}} = 0,128$; $CO_{2, \text{tr}} = 0,045$ (Dimension: m^3/m^3) durchgeführt. Der Luftvolumenstrom wird mit $180 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ festgelegt.

$$f_{\text{Rauchgas}, f} = \frac{0,7788}{(1 - 0,128 - 0,045) * \left(\frac{0,115}{0,128}\right)}$$

$$f_{\text{Rauchgas}, f} = \frac{0,7788}{0,7430} = 1,0482 \text{ m}^3/\text{m}^3 \quad (1)$$

$$\dot{V}_{\text{Rauchgas}, f} = 1,0482 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot 180 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h} = 188,8 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h} \quad (2)$$

$$\dot{V}_{\text{Rauchgas}, \text{tr}} = \dot{V}_{\text{Rauchgas}, f} \cdot (1 - H_2O) = \dot{V}_{\text{Rauchgas}, f} \cdot \frac{O_{2, f}}{O_{2, \text{tr}}} \quad (3)$$

$$\dot{V}_{\text{Rauchgas}, \text{tr}} = 188,8 \cdot \frac{0,115}{0,128} = 169,6 \text{ m}^3/\text{h} \quad (4)$$

Gleichung 3-11: Berechnungsbeispiel der Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes über den inerten Stickstoffanteil und den Rauchgasfaktor

Die Daten sind einem Test zur Rapsextraktionsschrotverbrennung in der Forschungsanlage des LS Umwelttechnik entlehnt. Der Luftvolumenstrom wird mit $180 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ festgelegt. Die

Gleichung 3-11 (3) und (4) zeigen die Bestimmung des trockenen Rauchgasvolumenstromes. Die atmosphärische N_2 -Konzentration ($N_{2,f \text{ atmos.}} = 0,7788 \text{ m}^3/\text{m}^3$) ist eine sich aus den vorstehenden Annahmen ergebende Konstante in dem Rechenalgorithmus.

3.2 Testreihe zur Kohlenmonoxidemission in der SWSF

Für die Emissionen CO und C_{org} gelten ähnliche Entstehungsmechanismen in einer Feuerung. Die C_{org} -Konzentration lag bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Verbrennungstests unterhalb der Nachweisgrenze (1 ppm) des C_{org} -Analysators (Flammenionisationsdetektor). C_{org} wird im Folgenden vernachlässigt.

Spezielle Minderungskonzepte, wie die Verbrennungsstufung (primär) oder die Nachverbrennung (sekundär), sind für die CO-Emission in einer SWSF nach dem hier favorisierten Betriebskonzept nicht nötig. Vor allem die Einheitlichkeit der Verbrennungsbedingungen, die sehr gute Durchmischung der Reaktionspartner und die eintragsbedingte, verlängerte Verweildauer des (Fest-)Brennstoffes im Wirbelbett sind als Ursache für die geringen CO-Emissionen zu nennen. Im folgenden Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen CO-Emission und Verbrennungsbedingungen bzw. Betriebsparametern des Wirbelbettes (Temperatur, O_2 -Konzentration und Verweilzeit) herausgestellt, über die eine Beeinflussung der CO-Emissionen möglich ist.

Der Vollständigkeit halber muss auf die Luftspülung der Schaugläser (zur Prozessüberwachung) hingewiesen werden. Aufgrund der Position der Schaugläser an der Wirbelbettoberfläche und im Freeboard der SWSF (jeweils 1 Schauglas) und einer Luftmenge von ca. 5...7 % des Gesamtluftdurchsatzes (luftdurchsatzabhängig) kann eine Beeinflussung der CO- und NO_x -Emissionen durch eine O_2 -angereicherte Feuerungszone (s. Abschnitt 2.5.2: Luftstufung) nicht ausgeschlossen werden. Ein möglicher Effekt auf die Emissionen wird im Folgenden nicht bewertet.

Durch die Oxidation des CO zu CO_2 findet ein wichtiger Teil der Wärmefreisetzung in einer Feuerung statt. Bei unvollständiger Reaktion verbleibt das CO als Emission im Rauchgas und tritt zudem als energetischer Verlust in der Feuerungswärmebilanz auf. Die CO-Emission ist also ein Maß für die Vollkommenheit und die Qualität der Verbrennungsreaktion. Die primäre Minderung bzw. Beeinflussung von CO kann folglich durch alle Mittel, die die Vollständigkeit des Reaktionsumsatzes der CO-Oxidation unterstützen, geschehen. Die chemische Reaktion der CO-Oxidation wird durch die Reaktionstemperatur, die Partialdrücke der Reaktionspartner, den Gesamtsystemdruck sowie die Vermischung und die Verweilzeit beeinflusst (s. Abschnitt 2.3.2). Der Gesamtsystemdruck der Verbrennung in einer SWSF wird durch die Höhe des Wirbelbettes beeinflusst. Da das Bettvolumen der dargestellten Testreihen konstant und der Druck im Wirbelbett nah-atmosphärisch ist, kann dieser Einfluss vernachlässigt werden.

3.2.1 Temperaturabhängigkeit der CO-Emission

Entsprechend der Betriebsphilosophie wird das Wirbelbett bei den Tests auf einem konstanten Temperaturniveau gehalten. Die zunehmende Durchwärmung der SWSF lässt die Freeboard-

temperatur bei konstanter Betttemperatur am Testanfang langsam steigen. Bei Erreichen eines quasistationären Betriebszustandes bleibt auch die Freeboardtemperatur auf einem konstanten Wert kleiner oder gleich der Betttemperatur. Diese Erwärmungsphase wird zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der CO-Emission genutzt. Die kurze Zeit bis zur Einstellung eines konstanten CO-Niveaus erlaubt die Verwertung dieser Testperiode (im Gegensatz zur SO₂-Emission, s. Abschnitt 3.4). Dabei wird das Freeboard als zusätzlicher Reaktionsraum der Verbrennung (hier der CO-Oxidation) angesehen. Die O₂-Konzentration im Rauchgas kann während dieser Betriebsphase als konstant angenommen werden. Um Tests mit variierenden Wirbelbetttemperaturen zu vergleichen, wird in Abbildung 3-1 die CO-Emission über dem Mittelwert aus Wirbelbett- und Freeboardtemperatur aufgetragen. Die Messwerte sind bei der Verbrennung von Rohglyzerin (Reststoff der Biodieselproduktion, s. Abbildung 3.6.2) entstanden. Als Reststoff der Biodieselherstellung besitzt das Rohglyzerin einen hohen Anteil an im Sandbett niedrig schmelzender Kaliumverbindungen. Dies erfordert eine niedrige Verbrennungstemperatur.

Die Abbildung 3-1 weist bei den realisierten niedrigen Temperaturen (< 800 °C!) eine sehr geringe CO-Emission aus. Der flüssige Brennstoff kann gut im Wirbelbett verteilt werden und besitzt als Alkohol einen niedrigen Zündpunkt. Zusammen mit dem sehr guten Wärmeübergang und der hohen Turbulenz im Wirbelbett kann deshalb auch bei niedrigen Temperaturen eine saubere Verbrennung in der SWSF erreicht werden.

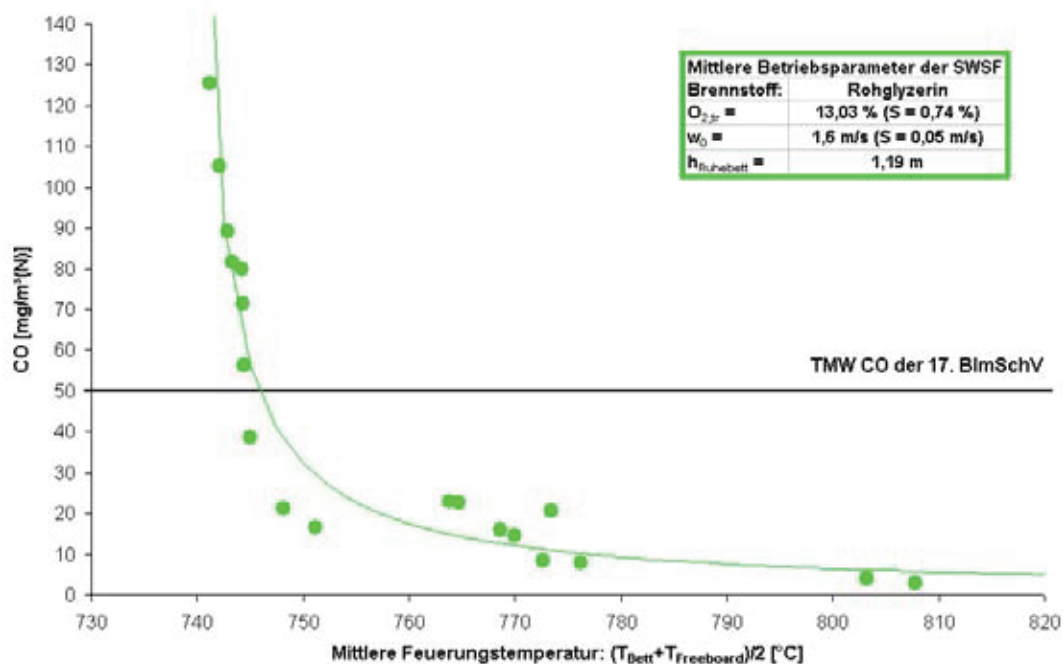


Abbildung 3-1: CO-Emission und mittlere Feuerungstemperatur bei der Verbrennung von Rohglyzerin in der SWSF („kalte“ Verbrennung aufgrund niedrigschmelzender Brennstoffasche)

Ein Vorteil gegenüber anderen Feuerungssystemen, der die SWSF zur Verwertung von Brennstoffen mit niedrig schmelzenden Aschen befähigt. Die CO-Messwerte steigen erwartungsgemäß mit fallender Temperatur an, da die Teilreaktionen der Verbrennung (z. B. die Pyrolyse des Brennstoffes) und natürlich die CO-Oxidation als finaler Schritt der Kohlenstoffoxidation stark temperaturabhängig sind. Der überproportionale Zusammenhang zwischen

Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur offenbart sich hier als exponentieller Anstieg der Emissionen. Der Umsatz der CO-Oxidationsreaktion sinkt. Bei einer mittleren Feuerungstemperatur unterhalb von 745 °C zeigen die Messwerte ein Überschreiten des TMW der 17. BImSchV. Dies ist die brennstoffspezifische, untere Verbrennungstemperatur, bei der eine Verbrennung des Rohglyzerins als Abfall nach 17. BImSchV möglich ist. Diese verfahrenstechnische Grenze folgt also den Anforderungen des anlagenbezogenen Emissionsschutzes. Die Testergebnisse weisen das ungekühlte Freeboard als wichtigen Reaktionsraum für die CO-Oxidation aus. Gerade bei niedrigen Verbrennungstemperaturen bietet dieser Reaktorteil dem Rauchgas eine verlängerte Verweilzeit im Feuerungsbereich hoher Temperaturen und damit einen erhöhten Reaktionsumsatz für die CO-Oxidation. Die niedrigen CO-Emissionen sind bezeichnend für die SWSF mit dem alternativen Betriebskonzept und zeigen die Möglichkeit einer „kühlen“ Verbrennung von Brennstoffen mit niedrig schmelzenden Aschen (z.B. halmartige Brennstoffe) innerhalb der geforderten Emissionsgrenzwerte auf.

3.2.2 CO-Emission und O₂-Konzentration im Rauchgas bei Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett

CO-Emissionen, O₂-Konzentration, Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett

Die O₂-Konzentration im Rauchgas und die Feuerungstemperatur sind eng miteinander verknüpft, da der Verbrennungsluftüberschuss eine direkte Prozesskühlung bewirkt. Um den Einfluss des O₂-Partialdrucks bei konstanter Betttemperatur zu untersuchen, wird die SWSF mit einer Bettheizfläche (BHF) gekühlt. Zur Kompensation der abgeführten Wärme muss die Brennstoffleistung (bei konstantem Luftdurchsatz) erhöht werden. Auf diesem Weg verringert man das Verbrennungsluftverhältnis (λ) und senkt damit die O₂-Konzentration im Rauchgas. Durch die indirekte Brennraumkühlung kann also der Verbrennungsparameter O₂-Partialdruck variiert werden, während Verbrennungstemperatur und Wirbelbettfluidisation konstant bleiben. Mit diesem Testaufbau soll die Abhängigkeit der CO-Emission von der O₂-Konzentration im Rauchgas untersucht werden.

Die Abbildung 3-2 zeigt links den Testbrennstoff Rapsextraktionsschrot (im Folgenden Rapsschrot).

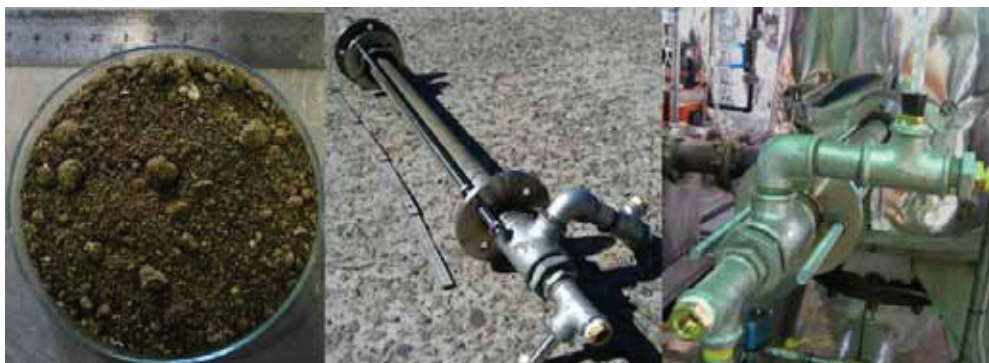


Abbildung 3-2: (v.l.n.r.): Testbrennstoff Rapsextraktionsschrot; Wirbelbettheizfläche (leistungsvariabel durch wählbare Eintauchtiefe/Wärmeübertragungsfläche); installierte Bett- heizfläche (BHF)

Dieser Reststoff der Rapsölgewinnung wird aufgrund seiner Eigenschaften (gute Dotierbarkeit, relevante Schwefel- und Stickstoffanteile, genügender Heizwert) auch in den weiteren Tests als Brennstoff verwendet. Die Abbildung 3-2: Mitte und rechts zeigt eine Bettheizfläche zur Emissionsbeeinflussung durch indirekte Brennraumkühlung. Die Rohr-in-Rohr-Konstruktion wird mit Wasser im offenen Kreislauf gekühlt. Mit Hilfe der zwei Gewindebolzen kann die Eintauchtiefe in das Wirbelbett und damit die Wärmeübertragungsfläche und ausgekoppelte Wärmeleistung verändert werden. Das rechte Foto der Abbildung 3-2 zeigt die installierte Bettheizfläche während des Tests. Zudem wird eine als Rohrschlangen-Wärmeübertrager konstruierte BHF (kein Foto) zur Brennraumkühlung verwendet. Dieser größer ausgelegte, aber fest installierte Wärmeübertrager, kann variabel mit Luft durchströmt werden. So kann die ausgekoppelte Leistung variiert werden. Durch Temperatur- und Volumenstrommessung wird die übertragene Wärmeleistung erfasst.

Die Abbildung 3-3 zeigt die Messergebnisse der indirekten Brennraumkühlung mit wasser- und luftgekühlter BHF und den Einfluss auf die CO-Emission. Mit steigender Wärmeauskoppelung und sinkender O_2 -Konzentration im Rauchgas sinkt entgegen den Erwartungen die CO-Emission.

Die Darstellung der Temperaturen im Wirbelbett und Freeboard bei Betrieb der BHF liefern die Begründung. Durch die Erhöhung der Brennstoffleistung bei Wärmeauskopplung erhöht sich die Freeboardtemperatur der SWSF (s. a. folgender Abschnitt). Ein Effekt, der umkehrbar ist, wie die Messwerte der Tests zeigen. Das erhöhte Temperaturniveau führt zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem Reaktorteil und verbessert den Reaktionsumsatz der CO-Oxidation mit einer resultierenden Verminderung der CO-Emission.

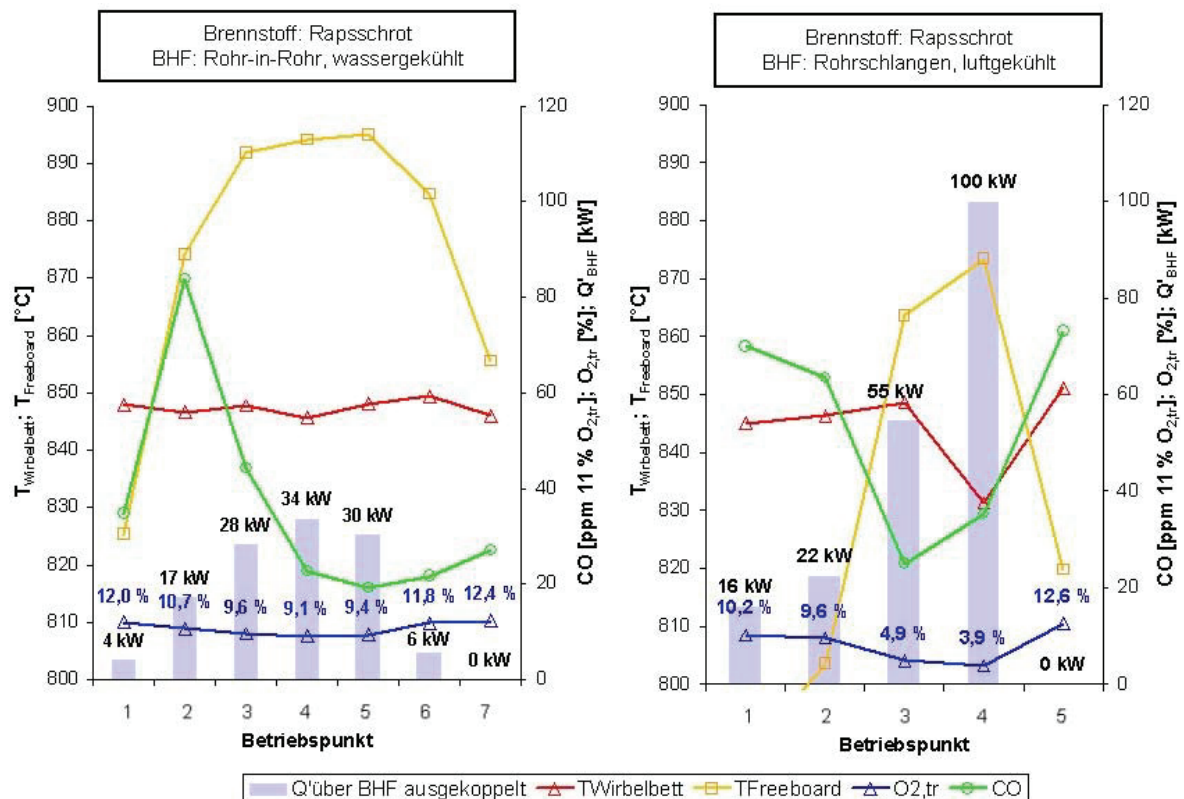


Abbildung 3-3: CO-Emissionen und Betriebsparameter bei Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett mit Bettheizflächen (BHF); Betriebsparameter: $w^0 = 1,75 \text{ m/s}$; $h_{\text{Ruheschicht}} = 1,0$ und $1,37 \text{ m}$

Der Einfluss der O₂-Konzentration kann mit diesen Tests nicht vom Einfluss der Temperatur auf die CO-Emission entkoppelt werden. Die Messwerte zeigen, dass der Temperatureinfluss einen höheren Stellenwert auf die CO-Oxidationsreaktion hat als die O₂-Konzentration. Der den Reaktionsumsatz fördernde Effekt der Temperaturerhöhung im Freeboard überwiegt den Reaktionsumsatz hemmenden Effekt durch die Absenkung des O₂-Partialdruckes (Absenkung auf ein Drittel des Ausgangswertes ohne BHF). Dies führt zu einer Minimierung der CO-Emission.

Die O₂-Konzentration bzw. das Verbrennungsluftverhältnis ist nicht beliebig klein wählbar. Unterhalb einer brennstoffspezifischen O₂-Konzentration steigen die CO-Emissionen an, da sich der Reaktionspartner Sauerstoff verknappt. Aus den Erfahrungen mit verschiedenen Brennstoffen in der SWSF, kann diese O₂-Konzentration ($T_{\text{SWSF, gemittelt}} = 850 \text{ °C}$) bei ca. 3 % O_{2,tr} ausgemacht werden.

Wirbelbettbelastung und Temperaturprofil der SWSF

Die Erwärmung des Freeboards bei Wärmeauskopplung im Wirbelbett führt zu einem Temperaturprofil, das nicht mit dem Betriebskonzept am LS Umwelttechnik übereinstimmt. Das Auftreten dieses Phänomens bei erhöhter Brennstoffleistung und gekühltem Feuerungsraum lässt eine kritische maximale Brennstoffleistung vermuten.

Abbildung 3-4 zeigt Verbrennungstests mit unterschiedlichen Brennstoffen. Bei vergleichbarer Wirbelbetttemperatur ist im Diagramm die Temperaturdifferenz zwischen Freeboard und Wirbelbett über der Feuerungsquerschnittsbelastung q_{quer} (i. F. Querschnittsbelastung) dargestellt. q_{quer} wird nach Gleichung 3-12 mit der leeren Querschnittsfläche des Wirbelbettgefäßes berechnet.

$$q_{\text{quer}} = \frac{\dot{Q}_{\text{F}}}{A_{\text{Wirbelbett, leer}}}$$

Gleichung 3-12: Querschnittsbelastung, Berechnung mit dem leeren Querschnitt

Anhand der Messpunkte lässt sich eine kritische Querschnittsbelastung bestimmen, oberhalb derer es zu einer Erwärmung des Freeboards kommt. Diese liegt für die SWSF DN 400 bei einem Wert von rund 780 kW/m². Die Verwendung der spezifischen Größe Querschnittsbelastung soll einen anlagenübergreifenden Vergleich ermöglichen.

Aufgrund der teilweisen Verstellung des Wirbelbettgefäßes mit den Rohren der BHF kommt es tatsächlich zur Verkleinerung der durchströmten Fläche. Dies ist in Abbildung 3-4 nicht berücksichtigt. Da es (bei konstantem Bettvolumen) ebenfalls zu einer Vergrößerung der Schüttungshöhe des Wirbelbettes kommt, wird dieser Effekt hinsichtlich der Kapazität des Wirbelbettes (Volumenbelastung) wieder ausgeglichen. Zur Berücksichtigung der realen Gegebenheiten (Querschnittsfläche, Schüttungshöhe des Wirbelbettes, Wirbelbettvolumen) sollte in weiteren Untersuchungen eine neue Kennzahl entwickelt werden. Vorteilhaft erscheint dabei die Berücksichtigung des Verhältnisses Schüttungshöhe zu Durchmesser der Wirbelbettschüttung.

Es kann gezeigt werden, dass bei Kühlung des Wirbelbettes (850 °C) mit einer BHF immer mit einer Aufheizung des Freeboards über die Betttemperatur zu rechnen ist (Abbildung 3-4,

quadratischen Datenpunkte = Verbrennung mit BHF). Die Dauer bis zur Einstellung eines konstanten Temperaturprofils im Freeboard variiert lastabhängig.

Bei kleineren Betttemperaturen tritt das „heiße Freeboard“ erwartungsgemäß (s. S. 11: untere Temperaturgrenze) schon bei kleineren Feuerungsleistungen auf. Dies zeigen auch die Verbrennungstests mit dem Brennstoff Rohglyzerin bei Temperaturen unter 780 °C. Der Test wird in Abschnitt 3.4 vorgestellt und u. a. der positive Einfluss des AV auf Verbrennungsreaktion und Temperaturprofil herausgestellt.

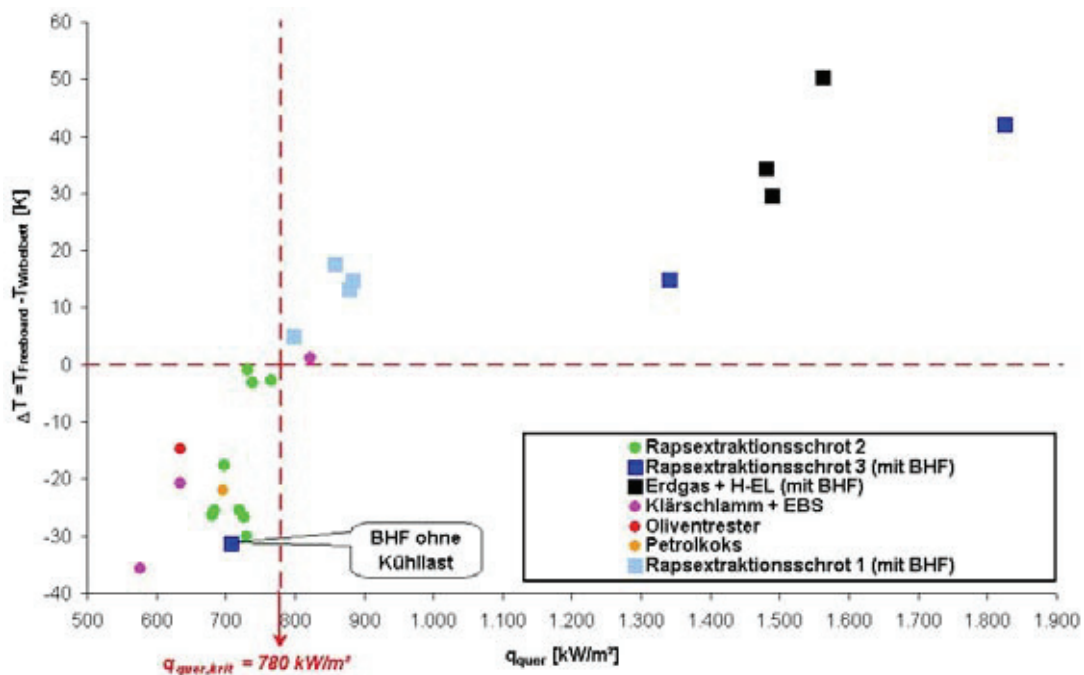


Abbildung 3-4: Temperaturprofil über Feuerungsquerschnittsbelastung (bezogen auf leeren Querschnitt) bei verschiedenen Brennstoffen mit und ohne BHF; Mittelwerte der Betriebsparameter: $T_{\text{Bett}} = 851 \text{ °C}$ ($\sigma = 7,83 \text{ K}$), $O_{2,\text{tr}} = 3,1 \dots 15,3 \text{ \%}$, $w^0 = 1,66 \text{ m/s}$ ($\sigma = 0,11 \text{ m/s}$), $h_{\text{Ruheschicht}} = 1 - 1,37 \text{ m}$; $V_{\text{Bett}} \approx 120 \text{ dm}^3$

Zur Aufklärung der thermo-chemischen Ursachen dieses Effektes reicht die Betrachtung der Wirbelbett-Querschnittsbelastung nicht aus, worauf auch die Unstetigkeit der Messpunkte unterhalb der kritischen Querschnittsbelastung schließen lässt. So kann in anderen Tests ohne BHF ebenfalls ein „Umkippen“ des Temperaturprofils beobachtet werden.

Die Abbildung 3-5 zeigt die Verbrennung von Erdgas bei erhöhter Gasgeschwindigkeit in der SWSF. Bei konstanter Brennstoffleistung wird dazu sukzessiv der Luftdurchsatz erhöht.

Neben der direkten Kühlung durch eine erhöhte Verbrennungsluftzahl führt der steigende Luftdurchsatz zu einer reduzierten Verweilzeit im Wirbelbett. Der resultierende unvollständige Reaktionsumsatz führt zum Abkühlen des Wirbelbettes und zu einem Oberfeuer im Freeboard (Temperaturanstieg!). Das Phänomen verstärkt sich selbst, da das „kalte“ Wirbelbett die Reaktionsgeschwindigkeiten herabgesetzt und damit die Verbrennungsreaktionen hemmt. Dies führt zu einer Art Hysterese der Wirbelschichtfeuerung. Die Verbrennungsreaktion kann nicht einfach durch einen „Schritt zurück“ wieder in das Wirbelbett verlagert werden, wie die Abbildung 3-5 zeigt (s. violetter u. brauner Graph). Hierzu ist eine deutliche Absenkung der Gasgeschwindigkeit vonnöten.

Bei Test zur Verbrennung von entwässertem Klärschlamm (TM = 16 %) mit dem Stützbrennstoff EBS wird ebenfalls eine Verschiebung der Verbrennungsreaktion ins Freeboard beobachtet. Bei Brennstoffmischungen von Klärschlamm zu EBS = 3 zu 1 muss der hohe Wassereintrag durch den Klärschlamm mit einer starken direkten Feuerungskühlung und einer damit verbundenen hohen Brennstoffleistung und hohen Gasgeschwindigkeit als Begründung genannt werden.

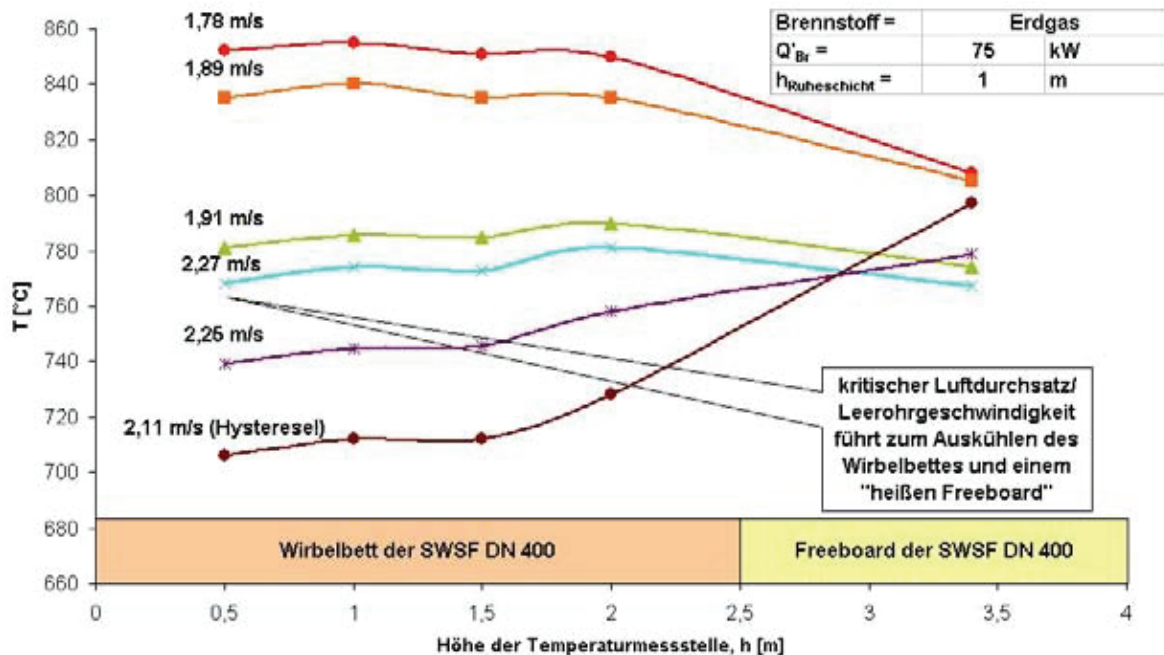


Abbildung 3-5: Temperaturprofil und Gasgeschwindigkeit bei konstanter Brennstoffleistung (Erdgasverbrennung)

Das Phänomen „heißes Freeboard“ zeigt sich also als: brennstoffspezifisch, temperaturabhängig und (Gas)-geschwindigkeitsabhängig. Auch andere Geschwindigkeiten, wie die Abbrandgeschwindigkeit des Brennstoffes, die Geschwindigkeit des Brennstoffes beim Durchwandern des Wirbelbettes bis zur Bettoberfläche und weiter auch der Anteil an flüchtigen Verbindungen und fixem Kohlenstoff (bei Festbrennstoffen) werden zur Erklärung der genauen Wirkungsmechanismen bemüht werden müssen.

Bilanzraum Freeboard

An dieser Stelle soll ein einfacher Ansatz zur Beschreibung dieses Effektes aufgezeigt werden. Da ein Wirbelbett endlichen Volumens eine endliche Verweildauer für die Reaktionspartner Brennstoff und Verbrennungsluft bedeutet, wird aufgrund der temperaturabhängigen Reaktionsgleichgewichte und -geschwindigkeiten nie ein vollständiger Ausbrand im Wirbelbett erreicht werden. Der nicht umgesetzte Brennstoff kann als Unverbranntes in den Bilanzraum Freeboard eintreten und durch Wärmefreisetzung (Oxidation) die Temperatur erhöhen. In Frage kommen hierfür alle gasförmigen, unvollständigen Verbrennungsprodukte (u. a. auch CH_4 und CO) sowie bei Festbrennstoffen Kokspartikel, die die Wirbelbetttoberfläche erreichen. Durch die Wirbelbettexpansion ins Freeboard kann ein Teil ihrer Wärmefreisetzung im

Freeboard stattfinden. Abbildung 3-6 zeigt die Bilanzierung der Wärmeströme um den Bilanzraum Freeboard der SWSF.

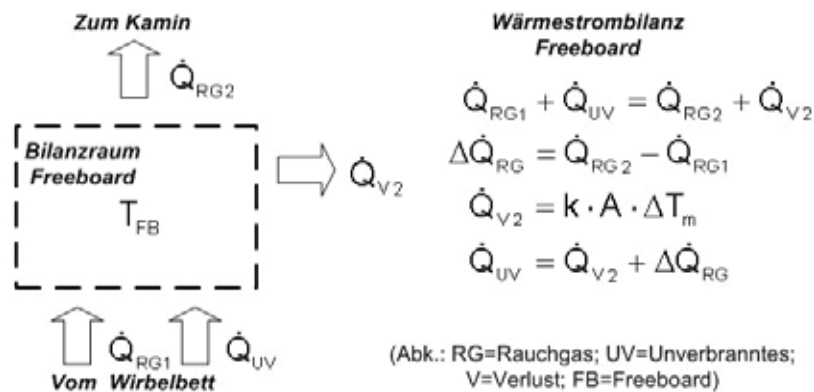


Abbildung 3-6: Wärmestrombilanz des Freeboards der SWSF mit Wärmefreisetzung

Der Enthalpiestrom aus Unverbranntem ($\dot{H} = \dot{Q}_{\text{Unverbranntes}}$) kann bei Kenntnis des Verlustwärmestromes über die Freeboardwand quantifiziert werden. Der Verlustwärmestrom (\dot{Q}_{V2}) wird aus Materialdaten und Konstruktionszeichnung der SWSF sowie der Temperatur der Außenverblechung der SWSF (60 °C) im durchgewärmten Zustand bestimmt. $\dot{Q}_{\text{Unverbranntes}}$ ist nach Abbildung 3-6 die Summe aus \dot{Q}_{V2} und der Enthalpieänderung des Rauchgases ($\Delta \dot{H}_{RG} = \Delta \dot{Q}_{RG}$). Die Abbildung 3-7 stellt die Bilanzglieder über der Freeboardtemperatur bei konstanter Wirbelbetttemperatur ($T_{\text{Wirbelbett}} = 850 \text{ °C}$) dar. Die Enthalpieänderung $\Delta \dot{Q}_{RG}$ ist bei 850 °C Freeboardtemperatur gleich Null (konstantes Temperaturprofil).

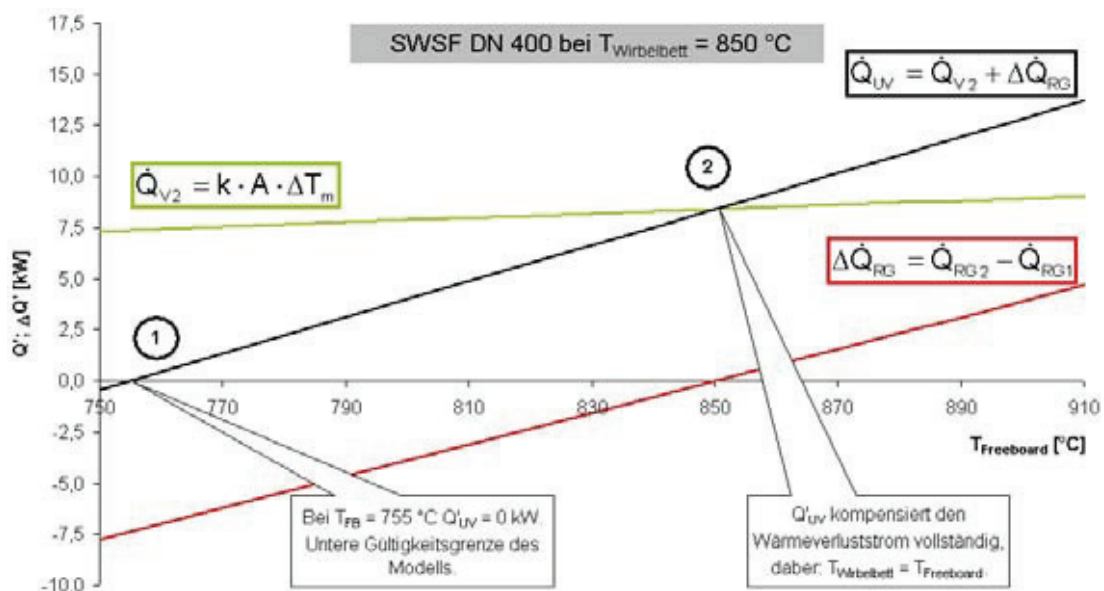


Abbildung 3-7: Wärmestrombilanz des Freeboards einer SWSF bei $T_{\text{Wirbelbett}} = 850 \text{ °C}$ = konstant, Modellbrennstoff Rapsschrot

Bei Punkt 2 der Abbildung 3-7 kompensiert die Wärmefreisetzung durch Unverbranntes im Freeboard die Verlustwärmeleistung über die Mantelfläche des Freeboards. Der Enthalpie-

strom durch Unverbranntes im Punkt 2 (Abb. 3-7) ist 8,4 kW und stellt etwa 8,5 % der Feuerungswärmeleistung (99 kW (s. Abbildung 3-4: kritische Feuerungswärmeleistung bei $T_{WB}=T_{FB}$)) dar, die im Freeboard umgesetzt werden. Bei 755 °C Freeboardtemperatur (Punkt 1) entspricht die Wärmestromänderung des Rauchgases dem Wärmeverluststrom über die Freeboardmantelfläche. Dies ist folglich die Freeboardtemperatur, bei der der Brennstoff zu 100 % im Wirbelbett umgesetzt wird und keine unvollkommenen Verbrennungsprodukte das Wirbelbett verlassen.

Einsatz von Bettheizflächen in der SWSF

Der Einsatz von BHF zur Wärmeauskopplung aus dem Feuerungsprozess ist aufgrund der guten Wärmeübergangskoeffizienten der Partikelkonvektion im Wirbelbett interessant. Bei der indirekten Kühlung durch BHF wird durch die damit verbundene Absenkung der O_2 -Konzentration im Rauchgas zudem der Abgasverlust des Verfahrens stark reduziert (s. Abschnitt 2.5.2). Diese sehr attraktiven Vorteile können genutzt werden, wenn bei einer Anlagenauslegung folgende Problembereiche Beachtung finden:

- Verschleiß der Bettheizflächen durch das Wirbelbett
- Durchdringungen der Außenhaut der SWSF durch die Zu- und Ableitungen der BHF (Dichtheit, thermomechanische Spannungen)
- Wartung und Instandhaltung der BHF bei beengten Platzverhältnissen
- Verengung des Strömungsquerschnittes und Erhöhung der Gasgeschwindigkeit im Bereich des Wirbelbettes durch BHF
- Erwärmung des Freeboards über die Betttemperatur
- Beeinträchtigung des Festbrennstofftransportes und -verteilung im Wirbelbett (thermische Bettbelastung, verkürzte Verweilzeiten, Emissionen)

Der angesprochenen Verdrängung des Wirbelbettvolumens durch die BHF muss ggf. durch eine Anpassung der Geometrien der Feuerung (Wirbelbettgefäß und Freeboard) hinsichtlich der Bettaufnahme, -expansion und des Partikelaustrag begegnet werden. Durch Anpassung der Strömungsquerschnitte von Wirbelbettgefäß und Freeboard kann die Rauchgasgeschwindigkeit und der Partikelaustrag festgelegt werden.

Das „heiße Freeboard“ kann für die Brennstoffaschen und die Schadgaseinbindung nachteilig sein. So können u. U. Brennstoffaschen bei Erreichen des Freeboards aufschmelzen und klebrig werden. Agglomerate zurückfallender Aschen mit den Bettpartikeln können die Fluidisation des Wirbelbettes hemmen oder zum Erliegen bringen. Nachweislich kann auf diesem Weg auch ein großer Teil des Bettmaterials als Ablagerungen auf dem Konus des Freeboards liegen (kleben) bleiben und größere Instandhaltungsmaßnahmen erfordern. Das Ascheschmelzverhalten des eingesetzten Brennstoffes ist also ein wichtiger Parameter für die Anlagenauslegung.

Die Einbindung von sauren Schadgasen mit dem Additivverfahren ist an ein enges Temperaturfenster gebunden. Ein „heißes“ Freeboard kann zur Verschlechterung des Wirkungsgrades des Additivverfahrens führen (s. Abschnittes 3.4.).

Die Kontrolle der Freeboardtemperatur bei Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett gelingt durch die Begrenzung der Wärmeübertragung (Übertragungsfläche, Temperaturdifferenz, Geschwindigkeit/Fluidisation). Aber auch die direkte Freeboardkühlung (Einmischung von Luft oder Rezi-Gas) oder indirekte Freeboardkühlung (z. B. durch Membranwände) kann abhängig vom Gesamtkonzept eine Lösung bieten.

3.2.3 Verweilzeit und CO-Emission

Niedrige CO-Emissionen erfordern aufgrund der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Oxidation eine adäquate Verweilzeit im Bereich hoher (Feuerungs-)Temperaturen. Die Verweilzeit der Rauchgase ist also ein Mittel, um auf die CO-Emissionen Einfluss zu nehmen.

Zur Beschreibung der Verweilzeit wird analog zur Leerrohrgeschwindigkeit eine Leerrohrverweilzeit für die SWSF bestimmt. Dazu wird der Rauchgasvolumenstrom durch das Feuerungsvolumen (Wirbelbettgefäß + Freeboard) dividiert. Die Leerrohrverweilzeit t^0 ist eine abstrakte Größe, um einen relativen Vergleich von Testergebnissen zu ermöglichen und kann nicht mit Reaktionsgeschwindigkeiten chemischer Reaktionen verrechnet werden.

$$t^0 = \frac{\dot{V}_{\text{Rg,f}}}{V_{\text{SWSF,leer}}}$$

Gleichung 3-13: Leerrohrverweilzeit

Zur Demonstration werden bei der Rohglyzerinverbrennung zwei Betriebspunkte eingestellt, die sich bei konstanter Temperatur durch die vorherrschende Gasgeschwindigkeit in der Feuerung unterscheiden. Dazu wird der Luftvolumenstrom erhöht und zur Wahrung der Betttemperatur die Brennstoffleistung nachgeführt. Der so vergrößerte Rauchgasvolumenstrom führt zu einer verkleinerten Verweilzeit des Rauchgases in der SWSF (s. Gleichung 3-13). Die Abbildung 3-8 zeigt zwei Betriebspunkte mit unterschiedlichen Rauchgas-Leerraumverweilzeiten (t^0).

Die CO-Emissionen zeigen bei konstanten Betriebsparametern einen Anstieg von 57 auf 127 ppm (11 % $\text{O}_{2,\text{tr}}$). Durch die Erhöhung des Luftdurchsatzes verkleinert sich die Leerraumverweilzeit um 11 % und führt offensichtlich zu einer Verkleinerung des Reaktionsumsatzes der CO-Oxidation und damit zu erhöhten CO-Emissionen. Die einhergehende Vergrößerung des Verbrennungsluftverhältnisses (s. Abbildung 3-8: $\text{O}_{2,\text{tr}}$ -Konzentrationen) kann vernachlässigt werden. Bei konstanter Temperatur sinken die CO-Emission mit steigendem O_2 -Partialdruck nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier.

Die Rauchgasverweilzeit tangiert zwei Aspekte in einer (Wirbelschicht-)Feuerung. Sie soll ausreichend groß sein für eine vollständige Verbrennung, um niedrige CO- und C_{org} -Emissionen sicherzustellen. Zugleich muss die bestimmte Gasgeschwindigkeit sichergestellt sein, um eine ausreichende Fluidisation, also Vermischung zu gewährleisten. Unterhalb einer bestimmten Fluidisationszahl erhöhen sich die Emissionen, da Stoff- und Wärmetransport im Wirbelbett nicht mehr optimal stattfinden.

Die Wahl der Verweilzeit kann durch die Steuerung des Gasdurchsatzes (Luftdurchsatz, inerte Gase, Brenngase) geschehen.

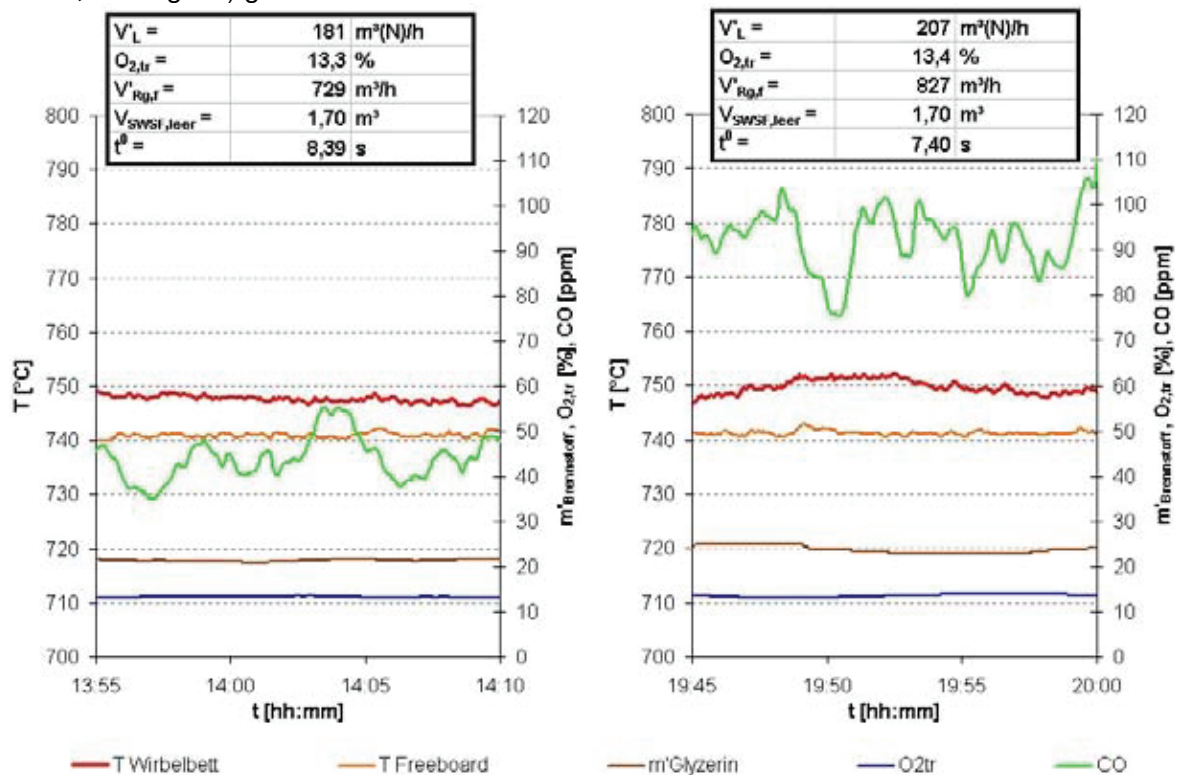


Abbildung 3-8: CO-Emissionen bei verschiedenen Leerraumverweilzeiten in der SWSF; Betriebsparameter: Brennstoff = Rohglyzerin, $T_{Bett} = 749$ °C, $T_{FB} = 741$ °C; $O_{2,tr} = 13,4$ %; $h_{Ruhe\text{schicht}} = 1,0 - 1,37$ m; $V_{Bett} = 122$ dm³

3.2.4 Brennstoffspezifische CO-Emissionen

Die CO-Emission ist brennstoffspezifisch. Insbesondere bei Festbrennstoffen ist der Anteil flüchtigen (Pyrolysegas) und fixen (Koks) Kohlenstoffs von Bedeutung für CO-Emissionen. Die Oxidation des fixen Kohlenstoffs (Koks) zu CO ist eine heterogene Reaktion (Reaktionspartner verschiedener Aggregatzustände), die diffusionskontrolliert an der Brennstoffkornoberfläche stattfindet, also eine spezifische Verweilzeit erfordert.

Bei der Entgasung des Brennstoffkorns kommt es zu einer gewissen Verzögerung bzw. Entkopplung der Oxidation von flüchtigem und fixem Kohlenstoff. Die beiden Brennstoffanteile durchfließen die SWSF mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Während die gasförmigen Komponenten mit dem Rauchgas relativ schnell (s. vorherigen Abschnitt Leerraumverweilzeit) durch das Wirbelbett und Freeboard strömen, ist die Wanderungsgeschwindigkeit des fixen Kohlenstoffs durch das Wirbelbett abhängig von seiner spezifischen Dichte, Korngröße, Form und Fluidisationszustand des Wirbelbettes. Es kann bei der Verweildauer des Kokes von einem Vielfachen der Verweildauer der gasförmigen Phase ausgegangen werden. Ist das Brennstoffkorn verbrannt, verlässt die Brennstoffasche die Feuerung zusammen mit den Rauchgasen durch das Freeboard. Ist das Brennstoffkorn bei Erreichen der Wirbelbettoberfläche nicht verbrannt, kann es erst bei Abbrennen bis auf flugfähige Korngröße die Feuerung verlassen. Die Verweildauer von Festbrennstoffen ist also letztlich von der Brennstoff-Partikelgröße und ihrem Abbrandverhalten abhängig.

Der vom Abbrandverhalten abhängigen „Speicherung“ des fixen Kohlenstoffs im Wirbelbett muss durch eine entsprechende Bemessung des Wirbelbettes bzw. der Ruheschichthöhe entsprochen werden, um die notwendige Verweildauer für die Oxidationsreaktion zu CO und folgend zu CO₂ sicherzustellen. Hierzu sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, bei denen die Effekte höherer Verweilzeit durch eine höhere Ruheschichthöhe auf die Verbrennungsreaktion und die Emissionen im Zusammenhang mit dem größer werdenden Druckverlust der Feuerung (Gebläseleistung) Gegenstand sind. Die Vergrößerung der Ruheschicht kann u. U. ein Mittel zur Kontrolle des Temperaturprofils bei erhöhten Brennstoffleistungen durch den Betrieb von BHF sein. Eine alternative Möglichkeit ist die Verdichtung des Brennstoffes als Brikkett. Die aufgrund seiner erhöhten Dichte verlängerte Verweilzeit im Bereich des Wirbelbettes wird durch wiederholtes Einmischen bei Erreichen der Wirbelbettoberfläche vergrößert. Dies wird ebenfalls durch einen Mehrbedarf an Energie erkauft, die für die Brennstoffaufbereitung benötigt wird.

Die CO-Emissionen aus gasförmigen Pyrolyseprodukten werden durch die Wahl des Strömungsquerschnittes und der daraus resultierenden Verweilzeit (s. vorheriger Abschnitt) beeinflusst. Eine Vergrößerung der Ruheschüttung vergrößert die Verweildauer der flüchtigen Brennstoffanteile. Der hohe Wärmeübergang und die hoher Turbulenz im Bereich der fluidisierten Partikel erhöhen die Vollständigkeit der chemischen Reaktionen.

3.2.5 Feuerungswirkungsgrad der Stationären Wirbelschichtfeuerung

Der Feuerungswirkungsgrad η_F (Gleichung 3-14) kann als Maß für den Reaktionsumsatz des Brennstoffes in der Wirbelschichtfeuerung betrachtet werden. Die unverbrannten Anteile im Feuerungsstaub (aus der Feuerung ausgetragener Staub) und die CO-Emission als unverbranntes Gas werden über ihren Heizwert gewichtet und als Feuerungsverlust ins Verhältnis zur Brennstoffleistung gesetzt.

Ein Feuerungswirkungsgrad von 100 % bedeutet eine vollständige Brennstoffumsetzung; die gesamte Brennstoffenergie steht als Wärme zur Verfügung. Der Feuerungswirkungsgrad wird nach Gleichung 3-14 bestimmt. Die Verluste durch flüssig abgezogene Asche (Schlacke) und durch Russ können vernachlässigt werden.

$$\eta_F = 1 - \frac{\dot{Q}_{\text{Feuerungsverluste}}}{\dot{Q}_{\text{Brennstoff}}} = 1 - \frac{(\dot{Q}_{\text{Unverbranntes}} - \dot{Q}_{\text{CO}})}{\dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_u}$$

Gleichung 3-14: Feuerungswirkungsgrad, berücksichtigte Verlust-Teilwärmern

Durch Kenntnis der empirischen Kennlinie des Bettmaterialverlustes als Funktion der Gasgeschwindigkeit und des Brennstoffaschendurchsatzes lassen sich Zyklonabscheidgrade für die Stoffsysteme Bettmaterial und Brennstoffasche definieren. Auf diesem Wege kann die Brennstoffaschen-Verteilung auf die im Zyklon erfassten Grobstäube und die nicht erfassten Feinstäube bestimmt werden. Bei der Bestimmung von $\dot{Q}_{\text{Unverbranntes}}$ (Gleichung 3-15 (1)) wird ein konstanter Anteil Unverbranntes (Koks) in der Brennstoffasche angenommen.

$$\dot{Q}_{\text{Unverbranntes}} = x_U \cdot \dot{m}_{\text{Staub}} \cdot H_{u,\text{Koks}} \quad (1)$$

$$\dot{Q}_{\text{CO}} = y_{\text{CO}} \cdot \dot{V}_{\text{Rg}} \cdot H_{u,\text{CO}} \quad (2)$$

Gleichung 3-15: Bestimmung der Einzelverluste der Feuerung; x_U = Anteil Unverbranntes (= Glühverlust bei Veraschung im Muffelofen bei 1100 °C)

Im Folgenden werden die Feuerungsverluste der SWSF für die Rapsschrotverbrennung bei verschiedenen Brennstoffleistungen 88... 170 kW berechnet. Die Abbildung 3-9 zeigt, wie sich ausgetragenes Bettmaterial und Brennstoffasche auf die Feuerungsstäube verteilen. Zur Untersuchung des Glühverlustes (GV) wird der im Zyklon abgeschiedene Grobstaub beprobt. Mit Hilfe des Brennstoffaschenanteils im Feinstaub kann der Glühverlust abgeschätzt werden. Dabei wird von einer konstanten Verteilung der organischen Trockensubstanz (Unverbranntem) ausgegangen. Die Abbildung zeigt, dass aufgrund des höheren Aschenanteils im Feinstaub ein höherer GV im Feinstaub bestimmt wird. Der GV des gesamten Feuerungsstaubes (Grob- und Feinstaub) ist mit 0,49... 1,12 % im Mittel 0,81 %.

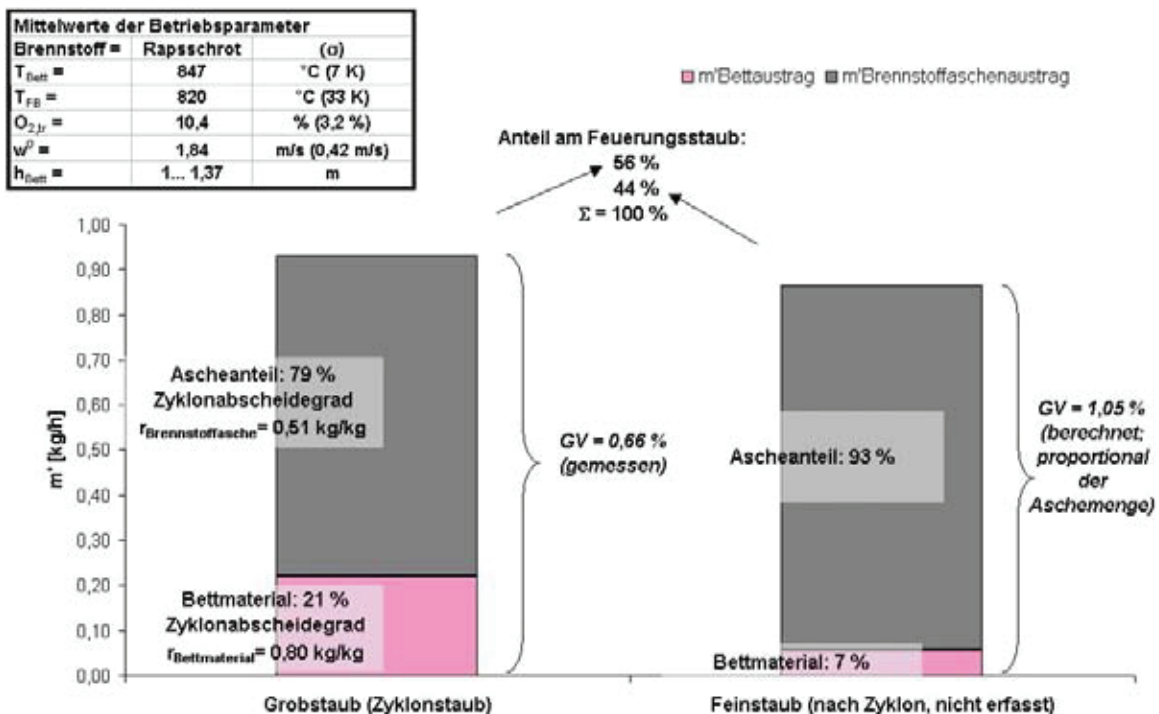


Abbildung 3-9: Verteilung des Bettmaterialaustrages und der Brennstoffasche; Hochrechnung des Glühverlustes im Feinstaub anhand der Aschemenge

Die Feuerungsstäube können anhand des GV-Kriteriums der Deponieklasse 1 mit $GV < 3 \%$ zugeordnet werden (vgl. Verordnung über Deponien und Langzeitlager, AbfAbIV [59]).

Der Feuerungsverlust durch Unverbranntes ist im Mittel 0,13 % (Brennstoffleistung). Der Feuerungsverlust durch das brennbare Gas CO wird mit der gemessenen CO-Konzentration und der Methode zur Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes (s. Abschnitt 3.1) nach Gleichung 3-15 (2) ermittelt. Der gemittelte Feuerungsverlust durch CO (Mittel 51 ppm 11 % $O_{2,\text{tr}}$) berechnet sich zu 0,03 %. Die summierten, gemittelten Feuerungsverluste führen zu einem mittleren Feuerungswirkungsgrad von 98,85 %. Die Abbildung 3-10 zeigt keine signifi-

kante Abhängigkeit des Wirkungsgrades zur Brennstoffleistung bei verwendetem Brennstoff und vorhandener Anlagenkonfiguration. Der erwartete Anstieg der Feuerungsverluste bei Erreichen einer kritischen Feuerungsleistung, für die die Kapazität des Wirbelbettes nicht ausreicht, kann nicht gezeigt werden und muss bei größeren Brennstoffdurchsätzen vermutet werden.

Die hohen Wirkungsgrade liegen in den verfahrenstechnischen Vorteilen der SWSF begründet. Hohe Feuerungswirkungsgrade sind ein ökonomisches Muss, um die Kosten der Nutzenergiebereitstellung und der Reststoffentsorgung (Deponierungskosten) zu minimieren. Moderne Rostfeuerungen erreichen Feuerungswirkungsgrade von 95 - 97 %.

Mit Hilfe des Feuerungswirkungsgrades als Anlagenkennwert kann der Abgasverlust vollständig ermittelt werden. Durch den multiplikativen Zusammenhang vergrößert sich der Abgasverlust um das Reziproke. Bei $\eta_F = 98,85$ % entspricht dies einer Vergrößerung des Abgasverlustes um 1,16 %.

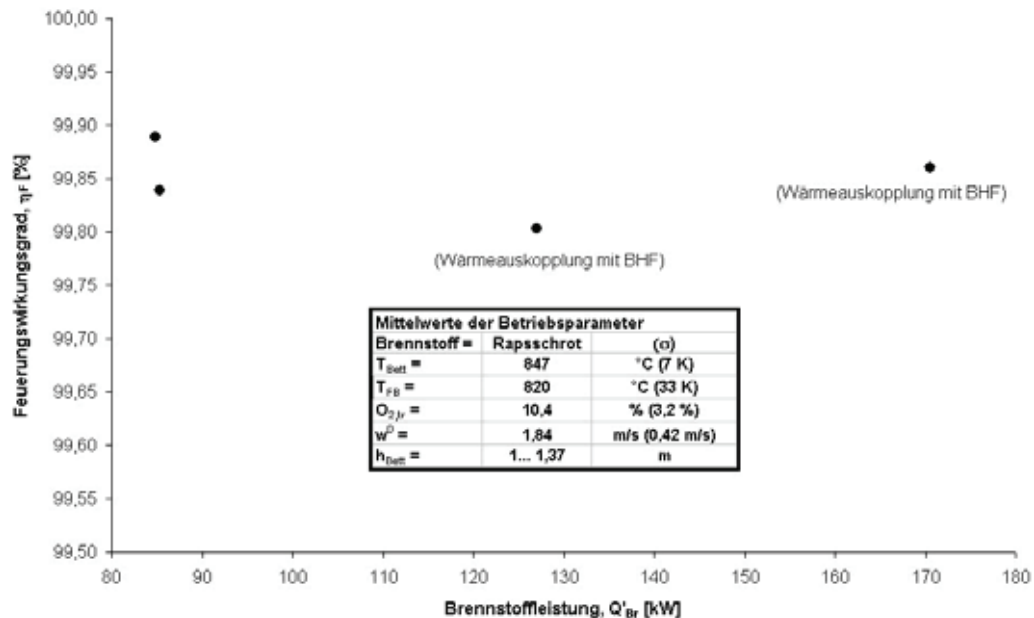


Abbildung 3-10: Feuerungswirkungsgrad und Brennstoffleistung bei Rapsschrotverbrennung unterschiedlicher Leistungen

$$q_{\text{Abgas}} = \frac{V_{\text{Rg},f(\lambda)}}{H_u \cdot \eta_F} \cdot c_{p,m} \Big|_{T_U}^{T_{\text{Rg}}} \cdot (T_{\text{Rg}} - T_U) \quad (1)$$

$$q_{\text{Abgas}} = \frac{1}{\eta_F} \cdot \frac{V_{\text{Rg},f(\lambda)}}{H_u} \cdot c_{p,m} \Big|_{T_U}^{T_{\text{Rg}}} \cdot (T_{\text{Rg}} - T_U) \quad (2)$$

Gleichung 3-16: Vergrößerung des Abgasverlustes durch Berücksichtigung des Feuerungswirkungsgrades

3.3 Testreihe zur Rauchgasentstickung in der SWSF

Wie in Abschnitt 2.3.3 erläutert, können aufgrund der flammenlosen Verbrennung bei niedrigen Temperaturen thermische und prompte NO_x vernachlässigt werden. Dieses alternative Betriebskonzept der SWSF stellt in sich selbst (wie auch schon bei den Emissionen CO und

C_{org}) einen großen Anteil an der primären NO_x -Emissionsminderung durch Hemmung der NO_x -Entstehung.

Der folgende Abschnitt stellt die Tests zur Rauchgasentstickung mit dem Festbrennstoff Raps-
extraktionsschrot vor. Die Verfahren Low-Excess-Air-Verbrennung (LEA) und die Selektive-
nicht-Katalytische-Reduktion (SNCR) werden für die SWSF kleiner Leistung in zwei Test-
reihen untersucht. Diese Verfahren zeichnen sich durch ihre technische Einfachheit und kos-
tengünstige Realisierung aus.

3.3.1 Low-Excess-Air-Verbrennung zur Rauchgasentstickung in der SWSF

Die entstickende Wirkung der O_2 -Absenkung im Rauchgas kann durch das verkleinerte O_2 -An-
gebot für die Oxidation der brennstoffstämmigen Pyrolysegase erklärt werden (s. Abschnitte
2.3.3, 2.5.4). Durch den Einsatz von wasser- bzw. luftgekühlten Bettheizflächen kann (s.
Abschnitt 3.2, Tests zur CO-Minderung) durch das Verbrennungsluftverhältnis die O_2 -
Konzentration im Rauchgas bei konstanter Betttemperatur variiert werden. Die Abbildung 3-11
zeigt die NO_x -Minderung in Abhängigkeit von der erreichten O_2 -Absenkung. Zusätzlich ist der
gemessene Wärmestrom dargestellt, der über die BHF abgeführt wird.

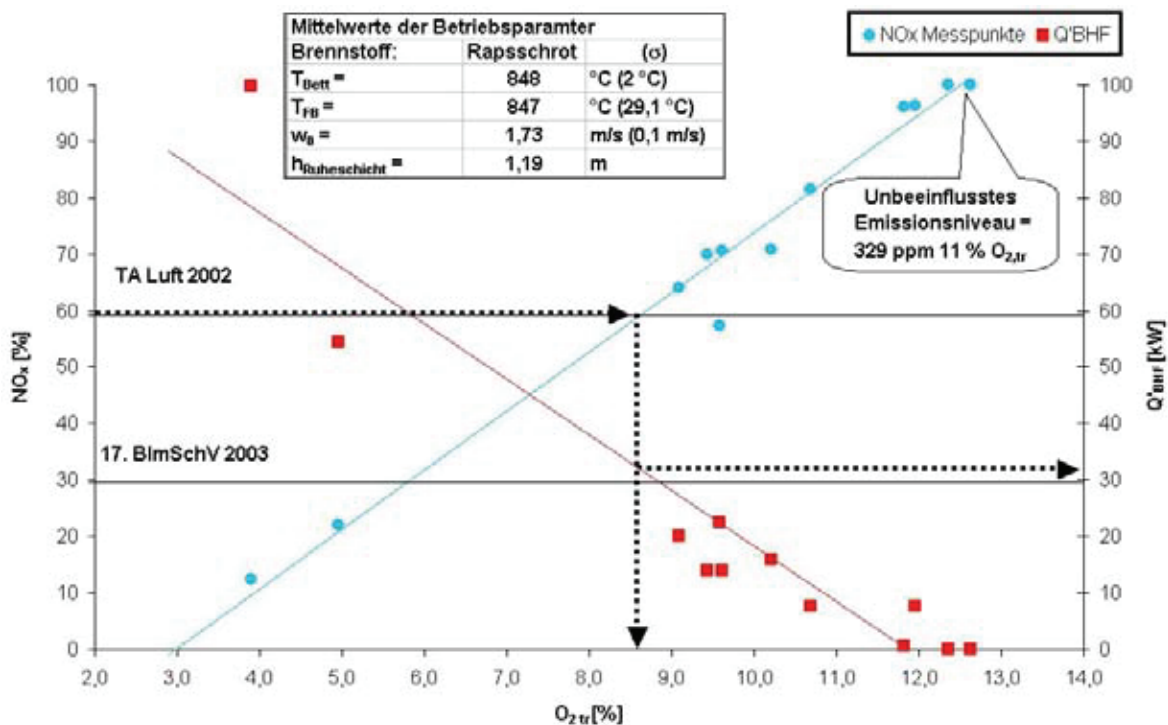


Abbildung 3-11: NO_x -Minderung durch LEA-Verbrennung

Die von der Brennräumkühlung durch BHF unbeeinflusste NO_x -Emission ist 329 ppm (11 % $O_{2,tr}$). Die NO_x -Emission korreliert deutlich positiv mit der Absenkung der O_2 -Konzentration im Rauchgas. Durch die Low-Excess-Air-Verbrennung können Emissionsminderungen von 88 % bei einer Absenkung der O_2 -Konzentration auf 25 % der unbeeinflussten O_2 -Konzentration erreicht werden. Der Zusammenhang kann mit einer linearen Funktion angenähert werden. Die rechte Ordinate zeigt die Wärmeleistung, die aus dem Wirbelbett ausgekoppelt werden muss, um das Verbrennungsluftverhältnis abzusenken. Um den NO_x -Grenzwert der TA Luft

für eine Biomassefeuerung ($TMW = 195 \text{ ppm } 11 \% O_{2,tr}$, Feuerungsleistung = 1...50 MW) einzuhalten, ist also eine anlagenspezifische O_2 -Absenkung um 3 % auf ca. 8,6 % notwendig. Dieses Verbrennungsluftverhältnis kann für die SWSF DN 400 am LS Umwelttechnik durch eine Wärmeauskopplung von ca. 33 kW (25 % der Brennstoffleistung) über die Bettheizfläche erreicht werden (s. Abbildung 3-11, Pfeile). Auch eine direkte Brennraumkühlung durch Rezi-Gas führt theoretisch zu diesem Ergebnis. Die 17. BImSchV ($TMW = 98 \text{ ppm } 11 \% O_{2,tr}$) kann bei einer Absenkung auf ca. 5,8 % $O_{2,tr}$ durch eine ausgekoppelte Wärmeleistung von ca. 60 kW (38% der Brennstoffleistung) eingehalten werden.

Die starke Streuung der Wärmeleistungen bei kleiner O_2 -Konzentration (4 und 5 % $O_{2,tr}$) ist auf die testsbedingte Ungenauigkeit der Temperaturerfassung des heißen Luftstromes (Kühlmedium der BHF) zurückzuführen. Diese ausgekoppelte Wärmeleistung als Funktion der O_2 -Konzentration im Rauchgas hat bei einheitlichem Brennstoff und Testbedingungen eine lineare Abhängigkeit (verbrauchter Sauerstoff \sim Brennstoffleistung).

Beim Vergleich der gefundenen Minderungskennlinie mit Literaturwerten (s. Abschnitt 2.3.3) müssen die besonderen Betriebsbedingungen der SWSF beachtet werden. Die NO_x -Minderung dieser Testreihe ist durch eine LEA-Verbrennung unter näherungsweise isothermen Bedingungen realisiert worden. Dies trifft für die meisten Literaturwerte, bei denen eine Änderung des Verbrennungsluftverhältnisses eine Temperaturänderung zur Folge hat, nicht zu.

3.3.2 Theoretische NO_x -Emission

Die Verbrennungstemperatur einer adiabaten Brennkammer wird durch die Wärmefreisetzung des Brennstoffes, also seinem Heizwert, und durch die direkte Kühlung mit Verbrennungsluft und Brennstoff eingestellt. Da der Wärmeverluststrom einer adiabaten Brennkammer gleich Null ist, kann er keinen Einfluss auf die Verbrennungstemperatur und das Verbrennungsluftverhältnis nehmen. Für einen Brennstoff von definierter Zusammensetzung, Heizwert und Temperatur kann also für seine Verbrennung in Luft (definierter Temperatur) ein spezifisches Verbrennungsluftverhältnis (bzw. O_2 -Konzentration im Rauchgas) ermittelt werden, das zur Einstellung einer Verbrennungstemperatur notwendig ist.

Für den Testbrennstoff Rapsschrot ist diese O_2 -Konzentration einer adiabaten Verbrennung bei 850 °C ohne Luftvorwärmung $O_{2,tr, \text{„adiabat“}} = 14 \%$. Verlängert man die NO_x -Kennlinie aus Abbildung 3-11, so ergibt sich beim Schnitt mit dieser „adiabaten“ O_2 -Konzentration ein NO_x -Emissionswert. Dieser ist die theoretische NO_x -Emission ($NO_{x,theo}$) bei adiabater Verbrennung. Die O_2 -Konzentration einer realen Rapsschrotverbrennung dieser Betriebsparameter kann diese „adiabate“ O_2 -Konzentration nicht erreichen. Dies liegt an dem Verlustwärmestrom über die Mantelfläche einer realen Feuerung, der eine indirekte Brennraumkühlung bewirkt. Zur Aufrechterhaltung der gewünschten Verbrennungstemperaturen in der realen Feuerung ist folglich eine kleinere direkte Kühlung durch die Verbrennungsluft, also ein kleinerer Luftüberschuss bzw. O_2 -Konzentration erforderlich.

Die Abbildung 3-12 zeigt diesen Zusammenhang. Die Differenz zwischen der „adiabaten“ und der realen O_2 -Konzentration ist direkt proportional dem Verlustwärmestrom der Feuerung (Beispiel B: violett gekennzeichnete Anteil der gesamten Brennraumkühlung). Der Verlustwärmestrom entspricht im Testbetrieb der Forschungsanlage 21 kW und führt aufgrund der

Brennraumkühlung zu einer Absenkung der O_2 -Konzentration auf 12,6 % sowie einer entsprechenden NO_x -Emission (s. Abbildung 3-12: Beispiel B).

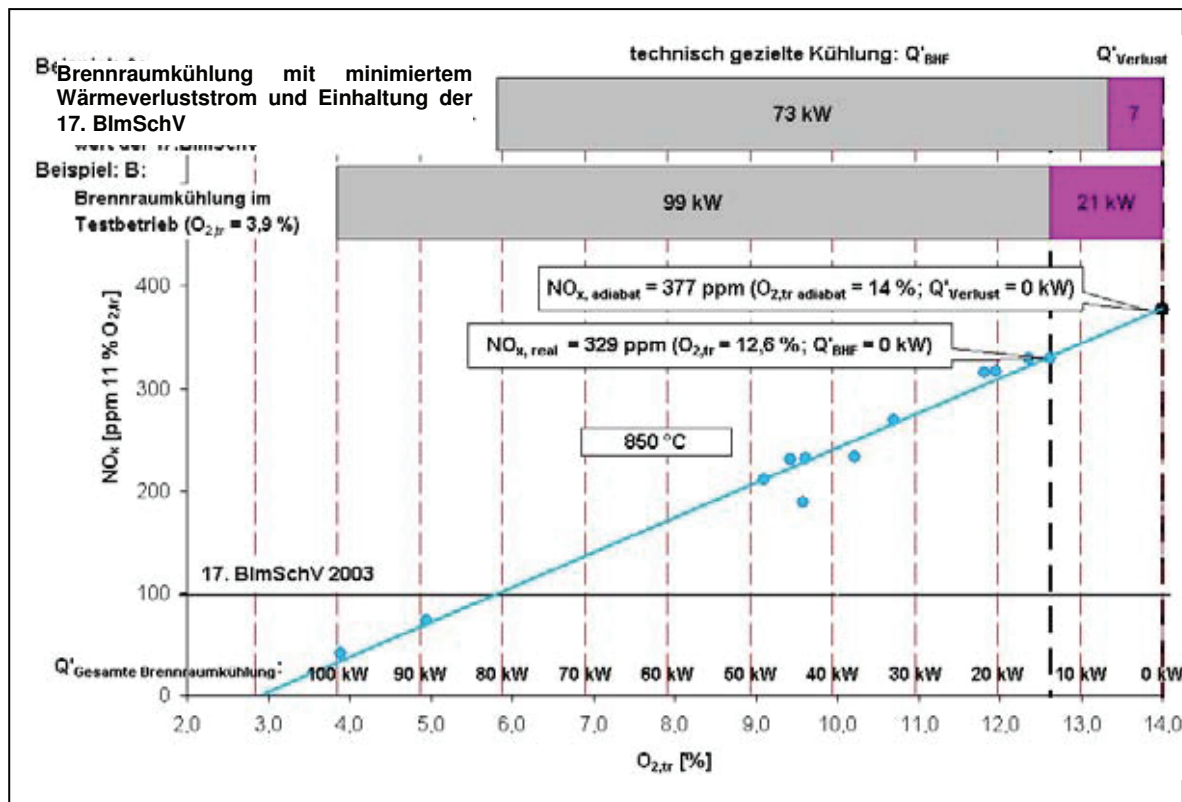


Abbildung 3-12: theoretische NO_x -Emission und O_2 -Konzentration bei adiabater Verbrennung sowie Einfluss von Verlustwärmestrom und Wärmeauskopplung über Bettheizflächen am Beispiel: Rapsschrotverbrennung bei 850 °C (keine LuVo)

Durch die Auskopplung von ca. 99 kW über die BHF, also die technisch gezielte, indirekte Brennraumkühlung (Nutzwärmegewinnung), kann die NO_x -Emission unterhalb des TMW der 17. BImSchV gemindert werden (Beispiel B: grau gekennzeichnete Anteil an der gesamten Brennraumkühlung).

Den Zusammenhang zwischen der Brennraumkühlung und Brennstoffleistung bei konstanter Verbrennungstemperatur und konstantem Luftdurchsatz zeigen die Gleichungen 3-17. Die Indizes 1 und 2 stehen für zwei betrachtete Betriebszustände mit unterschiedlichen Brennstoffdurchsätzen.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \text{konst.}; \quad \dot{V}_{\text{Luft}}^{(1)} = \dot{V}_{\text{Luft}}^{(2)} = \text{konst.} \quad (1)$$

$$\Delta \dot{Q}_{\text{Feuerraumkühlung}} = (\dot{m}_{\text{Brennstoff}}^{(1)} - \dot{m}_{\text{Brennstoff}}^{(2)}) \cdot H_u \quad (2)$$

$$\Delta \dot{Q}_{\text{Feuerraumkühlung}} = \Delta \dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_u \quad (3)$$

Gleichungen 3-17: Die Brennraumkühlung entspricht der Änderung der Brennstoffleistung (bei konstanter Verbrennungstemperatur und konstantem Luftdurchsatz)

Die Änderung der Brennstoffleistung ist direkt proportional dem veränderten O_2 -Verbrauch, der sich aus der geänderten O_2 -Konzentration ablesen lässt. Ist die Brennstoffleistung eines Betriebszustandes bekannt, kann mit Hilfe der O_2 -Konzentrationen die Brennraumkühlung

(durch Wärmeverluststrom oder durch Wärmeauskopplung mit BHF) bestimmt werden. Die Gleichungen 3-18 zeigen diesen Zusammenhang der Prozessgrößen. Zur Berechnung ist die Kenntnis des minimalen Sauerstoffbedarfes (O_{\min}) und des trockenen Rauchgasvolumens ($V_{\text{Rg,tr}}$) aus der exakten Verbrennungsrechnung notwendig. Die Änderung der Brennstoffleistung lässt sich auch mit dem Luftdurchsatz und dem Rauchgasfaktor nach Abschnitt 3.1 bestimmen.

$$\Delta \dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot O_{\min} = O_{2,\text{tr}}^{(1)} \cdot \dot{V}_{\text{Rg,tr}}^{(1)} - O_{2,\text{tr}}^{(2)} \cdot \dot{V}_{\text{Rg,tr}}^{(2)} \quad (1)$$

$$\text{für: } \dot{V}_{\text{Rg,tr}}^{(1)} = \dot{V}_{\text{Rg,tr}}^{(2)} = \dot{V}_{\text{Rg,tr}}$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{Brennstoff}} = \frac{(O_{2,\text{tr}}^{(1)} - O_{2,\text{tr}}^{(2)}) \cdot \dot{V}_{\text{Rg,tr}}}{O_{\min}} \quad (2)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{Brennstoff}} = \frac{(O_{2,\text{tr}}^{(1)} - O_{2,\text{tr}}^{(2)}) \cdot V_{\text{Rg,tr}} \cdot \dot{m}_{\text{Brennstoff}}}{O_{\min}} \quad (3)$$

Gleichungen 3-18: Die Änderung der O_2 -Konzentrationen entspricht der geänderten Brennstoffleistung (bei konstanter Verbrennungstemperatur und konstantem Luftdurchsatz)

Durch die Extrapolation der NO_x -Kennlinie und Gewinnung der theoretischen NO_x -Emission erhält man einen Kennwert, der Vorhersagen über die NO_x -Emission einer geplanten Anlagenkonfiguration ermöglicht. Dazu müssen die theoretische Verlustwärmeleistung der Anlage und die angestrebte Auskopplung von Wärme aus dem Brennraum bekannt sein. Mit der Wärmestrombilanzierung der Brennkammer lässt sich auf diesem Wege die O_2 -Konzentration für die gewünschte Verbrennungstemperatur und mit der NO_x -Kennlinie die NO_x -Emission bestimmen. Die Abbildung 3-12: Beispiel A zeigt, wie viel Wärme bei einer verlustminimierten Brennkammerhülle über die Bettheizflächen abgeführt werden muss, um z. B. den Grenzwert der 17. BImSchV einzuhalten.

Die NO_x -Kennlinie und die theoretische NO_x -Emission lassen sich nur in einem Verbrennungstest ermitteln. Für die nicht adiabate Berechnung einer realen Brennkammer ist zudem die Elementaranalyse zur Ermittlung von O_{\min} und $V_{\text{Rg,tr}}$ notwendig. Die Abbildung 3-13 zeigt die NO_x -Kennlinien und die $\text{NO}_{x,\text{theo}}$ -Werte für verschiedene Brennstoffe bei verschiedenen Verbrennungsbedingungen.

Rapsschrot besitzt den größten Anteil an Brennstoffstickstoff ($n = 5,4 \%$) laut Elementaranalyse und zeigt sich in Abbildung 3-13 mit dem größten $\text{NO}_{x,\text{theo}}$ -Wert. Ein Brennstoffstickstoffanteil von $n = 0,6 \%$ führt bei der EBS-Verbrennung zu kleineren NO_x -Emissionen bei gleichen Feuerungstemperaturen. Die hohe „adiabate“ O_2 -Konzentration ist auf die Luftvorwärmung der EBS-Verbrennung zurückzuführen. Mit Luftvorwärmung wird ein höherer Luftüberschuss zum Kühlen (bzw. weniger Brennstoff) benötigt, der die Entstehung brennstoffstämmigen NO_x begünstigt. Bei der Verbrennung von Rapsschrot wird ca. $3,7 \%$ des Stickstoffinputs als NO_x -Emission frei. Bei der EBS-Verbrennung mit Luftvorwärmung ist dieser Anteil mit $18,4 \%$ aufgrund der hohen O_2 -Konzentration anteilig größer. Die Brennstoffe Hanfschäben ($n = 0,4 \%$) und Strohpellets ($n = 0,8 \%$) haben als halmartige Biomasse ähnliche Kennlinien. Ob es tatsächlich einen Schnittpunkt beider Kennlinien (s. Abbildung 3-13) gibt, kann im Rahmen der vorhandenen Daten nicht beurteilt werden.

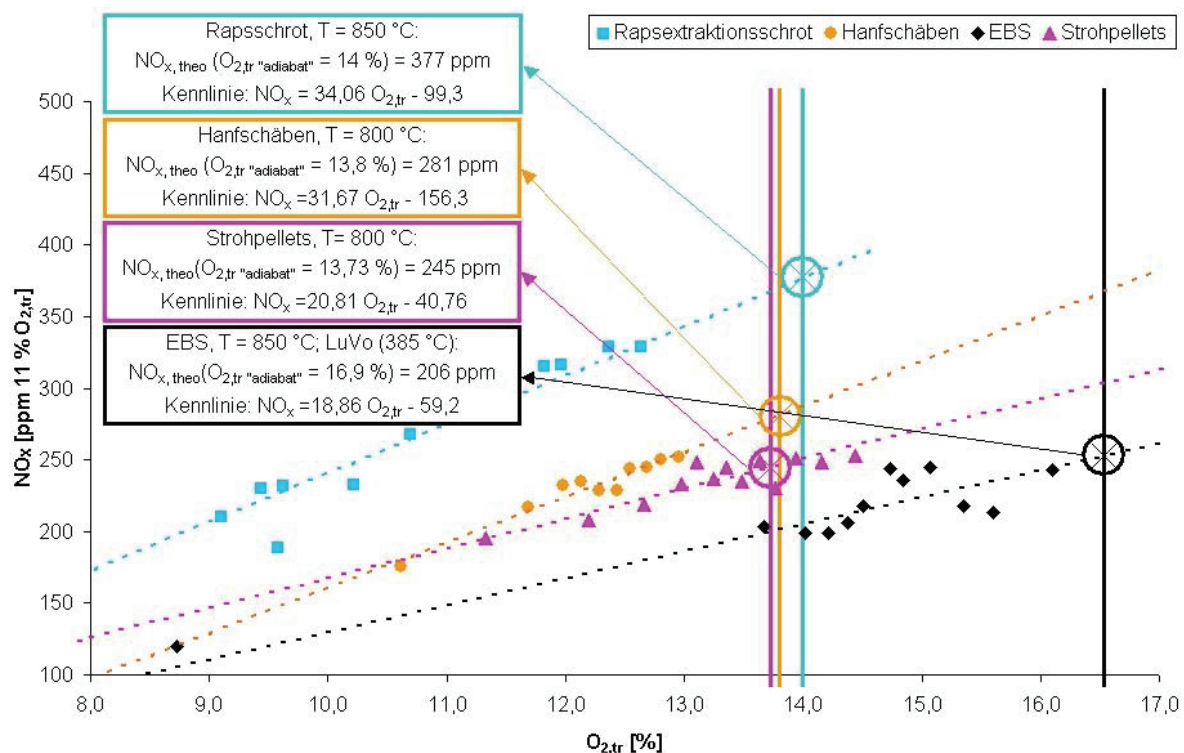


Abbildung 3-13: linear angenäherte NO_x -Kennlinien und theoretische NO_x -Emissionen bei adiabater Verbrennung verschiedener Brennstoffe bei verschiedenen Verbrennungsbedingungen

Mit der Ermittlung der NO_x -Kennlinie und des $\text{NO}_{x, \text{theo}}$ -Wertes kann die NO_x -Emission einer geplanten SWSF ermittelt werden. Dazu wird, wie in Abbildung 3-12 (Beispiel A und B) aufgezeigt, mit der indirekten Brennkammerkühlung durch Verlustwärmestrom (über die Feuerungsmantelflächen) und der Nutzwärmeauskopplung (über die BHF) sowie Brennstoff-, und Verbrennungsluftwärmestrom die Brennkammer bilanziert und für eine gewählte Verbrennungstemperatur der notwendige Verbrennungsluftüberschuss bestimmt. Diese O_2 -Konzentration führt, eingesetzt in die Näherungsgleichung der NO_x -Kennlinien des Brennstoffes (Abbildung 3-13), zur NO_x -Emission des Anlagenkonzeptes. Auf diese Weise kann der Einfluss der Betriebsparameter Brennraumkühlung und Luftvorwärmung deutlich gemacht werden.

3.3.3 Rauchgasentstickung durch reduzierende Additive

Ist eine höhere Entstickungsleistung erforderlich, kann dies durch die Eindüsung reduzierender Additive in das Rauchgas nach dem SNCR-Verfahren geschehen.

Zur Überprüfung der Tauglichkeit dieses Verfahrens in der SWSF werden verschiedene Additive getestet. Dabei wird der Einfluss des molaren Verhältnisses Additiv zu Emission sowie des Ortes der Additiveindüsung und der Verweilzeit der Additiv-Rauchgasmischung herausgestellt. Zur Eindüsung wird eine wassergekühlte Additivlanze an verschiedenen Positionen der SWSF installiert (Abbildung 3-15).



Abbildung 3-14: SNRC Test-Equipment: o. l.: Additivlanze, wassergekühlt; o. r.: 1 - Anschluss Additivpumpe, 2 - Kühlwasserzulauf, 3 - Kühlwasserablauf, 4 - Sperrluft; u. l.: Additivpumpe; u. r.: Vorratsbehälter, Waage, Pumpe

Eine Membranpumpe dient zur Förderung der wässrigen Additivilösung. Zur Massenstromermittlung des Reduktionsmittels wird eine elektronische Waage benutzt (Abbildung 3-14). Als Testbrennstoff wird das bewährte Rapsschrot eingesetzt. Als Additive kommen Ammoniak-, Harnstoff- und Ammoniumsulfat-Lösung zum Einsatz (Bezug als Lösung bzw. Granalien, s. Abbildung 3-15 Mitte). Die Anwendung der Additive als Feststoff ist nicht zweckmäßig.

Allen Additiven ist die Freisetzung gasförmigen Ammoniaks bzw. des NH_2 -Radikals gleich, das bei Verbrennungstemperaturen zur Reduktion der NO_x führt. Die Summenreaktionen der Additive sind in Tabelle 3-1 mit aufgelistet.

Tabelle 3-1: verwendete Additive im SNCR-Verfahren zur Rauchgasentstickung; Reduktionsgleichungen am Beispiel NO ; Verdünnung

Additiv	NO_x -Reduktionsreaktion	Dosierung als
Ammoniak (NH_3)	$4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$	NH_3 -Lsg. (5,5 %)
Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)	$2 \text{ NO} + 2 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow$ $4 \text{ N}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -Lsg. (20,5 %)
Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$)	$2 \text{ NO} + 2 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \leftrightarrow$ $3 \text{ N}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2$	$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ -Lsg. (19,8 %)

Als temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen sind für einen gewünschten Reaktionsumsatz der NO_x -Reduktion überstöchiometrische Verhältnisse von Additiv zu Emission erforderlich.

Der Entstickungsgrad ermittelt sich aus dem Verhältnis der NO_x -Emissionen mit Additiveindüsung zur unbeeinflussten Emission ($E_{\text{NO}_x, \text{Roh}}$: Emission im Rohgas). Den Emissionsschutzvorschriften entsprechend werden alle NO_x als NO_2 angegeben, auf die Bezugssauerstoffkon-

zentration von 11 % umgerechnet und als Masse pro trockenes Rauchgas angegeben (s. Gleichung 3-19).

$$E_{\text{NO}_x} = (\text{NO} + \text{NO}_2) \cdot \frac{(21\% - 11\%)}{(21\% - O_{2,\text{tr}})} \cdot p_{\text{NO}_2}^0 \quad (1)$$

$$\text{NO}, \text{NO}_2 \text{ [ppm]}; E_{\text{NO}_x} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3(\text{N})} 11\% \text{ O}_{2,\text{tr}} \right]$$

$$\eta_{\text{SNCR (NH}_3\text{-Lsg.)}} = 1 - \frac{E_{\text{NO}_x}}{E_{\text{NO}_x, \text{Roh}}} \quad (2)$$

Gleichung 3-19: Entstickungsgrad mit dem SNCR-Verfahren, \dot{n} = Molenstrom; V_{mol}^0 = molares Normvolumen; M = Molare Masse

Zur Bestimmung des molaren Verhältnisses wird der Molenstrom des Reduktionsmittels auf den unbeeinflussten Molenstrom $\text{NO}_{x,\text{Roh}}$ bezogen (Gleichung 3-20). Zur Berechnung wird die Methode der Rauchgasvolumenstrom-Quantifizierung (f_{Rg}) angewendet.

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x} \text{ bzw. } \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3}}{\dot{n}_{\text{NO}_x, \text{Roh}}} = \frac{\left(\frac{x_{\text{NH}_3} \cdot \dot{m}_{\text{NH}_3\text{-Lsg}}}{M_{\text{NH}_3}} \right)}{\left(\frac{\text{NO}_{x,\text{Roh}} \cdot \dot{V}_{\text{Luft}} \cdot f_{\text{Rg}}}{V_{\text{mol}}^0} \right)}$$

Gleichung 3-20: Berechnung des molaren Additiv-Verhältnisses der SNCR aus den Messwerten der Testreihen

3.3.4 SNCR mit Ammoniak-Lösung

Die Abbildung 3-15 zeigt Prozesszugänge (Stutzen A, B, C), die bei der Eindüsung der Reduktionsmittel im SNCR-Verfahren untersucht werden. Für die erste Testserie wird NH_3 -Lsg. verwendet. Um mit dem gegebenen Dosiersystem eine kontinuierliche, sichere Förderung des Reduktionsmittels sicherzustellen (Gewährleistung von Durchsatz und Vermeidung vorzeitiger Verdampfung in der Additivlanze), wird die NH_3 -Lösung (23,6 %) auf 5,5 % verdünnt.

Der Effekt auf die Entstickung durch direkte Brennraumkühlung mit dosiertem Wasser wird im Folgenden nicht gesondert betrachtet, sondern dem SNCR-Verfahren zugerechnet.

Die Dosierung wird über den Stutzen A begonnen. Durch die Förderung in das fluidisierte Wirbelbett soll einer ungenügenden Vermischung von Rauchgas und Reduktionsmitteldampf (aufgrund unterschiedlicher Viskositäten) entgegengewirkt werden (bekanntes Problem des SNCR-Verfahren). Die Abbildung 3-16 zeigt die Entstickungskennlinien der NH_3 -Lsg. bei drei verschiedenen Dosierpositionen.

Bei nahezu konstanten Betriebsparametern zeigen sich abhängig vom Ort der Dosierung verschiedene Minderungskennlinien. Die zunehmende Verbesserung der Reduktionswirkung bei Dosierung über Stutzen B und C geht mit einer größeren Entfernung der Dosierung vom Wirbelbett und damit von der Verbrennungsreaktion einher.



Abbildung 3-15: links: Additivlanze mit Versorgungsschläuchen, installiert im Stutzen A; Mitte: Harnstoff-Granalien; rechts: Installationspositionen der Additivlanze: A - Pilotbrennerstutzen (Wirbelbett), B - Schauglas (Wirbelbettaoberfläche), C - Schauglas (Freeboard), D - Additivstutzen (Freeboard); Ruheschichthöhe des Wirbelbettes: rot

Die geringere Entstickungswirkung bei Dosierung über Position A lässt sich durch das (auf dieser Ebene) noch nicht vollständig ausgebildete NO_x -Niveau erklären. Ohne Reaktionspartner kann die Reduktion nicht stattfinden. Das eingebrachte NH_3 tritt im Folgenden als Sekundäremission (NO_x) bzw. als NH_3 -Schlupf auf.

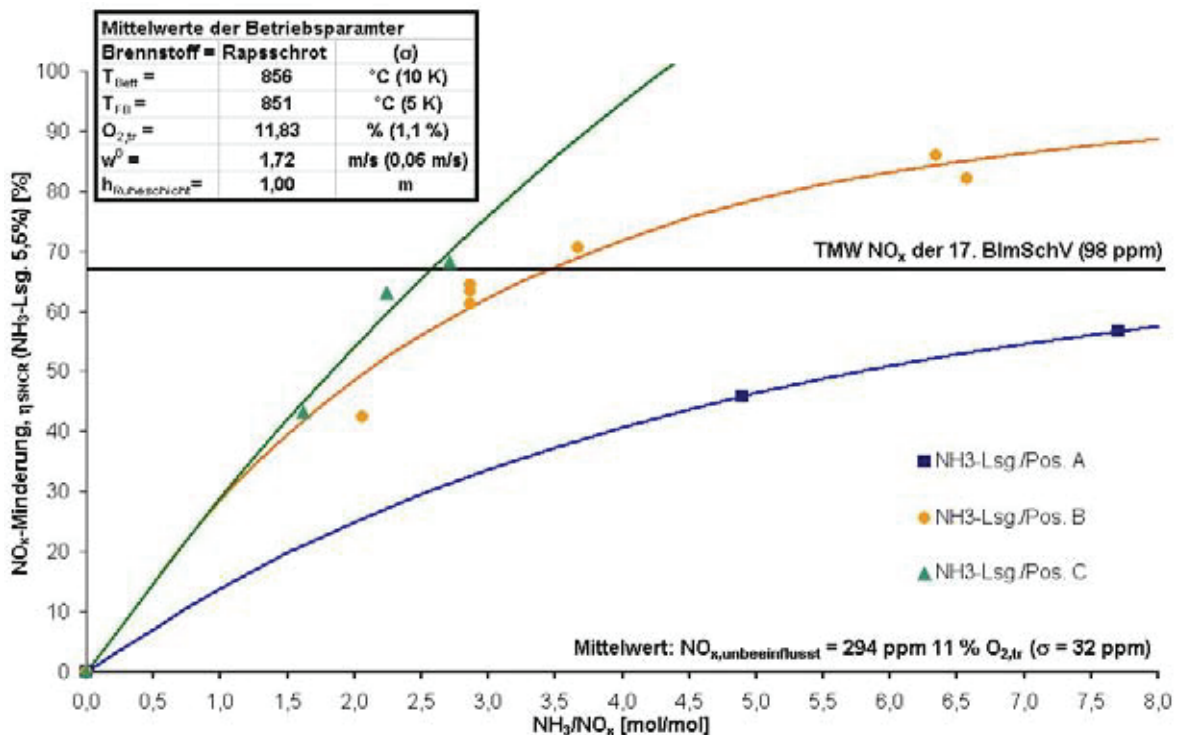


Abbildung 3-16: Rauchgasentstickung mit dem SNCR-Verfahren: NH_3 -Dosierung (5,5 %) auf verschiedenen Ebenen der SWSF

Dieser Mechanismus verdeutlicht das Wesen des SNCR-Verfahrens als sekundäres Verfahren, das *vorhandene* Emissionen mindern kann, nicht aber deren Entstehung verhindert. Wird die Dosierung über dem Wirbelbett (Stutzen B und C), als Hauptraum der Verbrennungsreak-

tion, durchgeführt steigt die Minderungswirkung des Additivs entsprechend der formulierten Kausalität an.

Bei der Dosierung über das Freeboardschauglas (Stutzen C) kann mit einem molaren Verhältnis von $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 2,6$ der Grenzwert der 17. BImSchV eingehalten werden. Dies entspricht einer Minderung von 67 % der unbeeinflussten Emission $\text{NO}_x = 294 \text{ ppm}$ (s. Abbildung 3-16). Der Vergleich mit Literaturwerten zum Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens gestaltet sich schwierig und zeigt für eine 60 %ige Reduktion der NO_x einen weiten Bereich von $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 1,5 \dots 3,0$ [1, 2, 8, 13, 31, 34]. Grund hierfür sind die variierenden Anlagenparameter, wie: Rauchgastemperatur, Dosierung als Gas oder wässrige Lösung, Konzentration der Lösung, Dosierungsort in der Feuerung (Ausbrandgrad, Kombination mit Verbrennungsstufung), Verweilzeit im Bereich optimaler Temperatur... etc., vor allem aber die Zerstäubung und Vermischung der Reaktionspartner. Bei der Verwendung von NH_3 -Lsg. treten keine signifikanten Änderung der CO-Emissionen auf.

3.3.5 Harnstoff-Lösung

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -Lsg. ist als nicht toxische, nicht explosive NH_2 -Quelle ein attraktives Reduktionsmittel für die NO_x -Reduktion. Seit einiger Zeit wird es erfolgreich beim katalytischen Reduktionsverfahren (SCR) im Abgasstrang von ortsfesten Dieselmotorenanlagen und Lastkraftwagen eingesetzt. Im folgenden Test wird eine 20,5 %ige Lösung aus Harnstoff-Granalien hergestellt und über den Stutzen C zur nicht-katalytischen Reduktion dosiert.

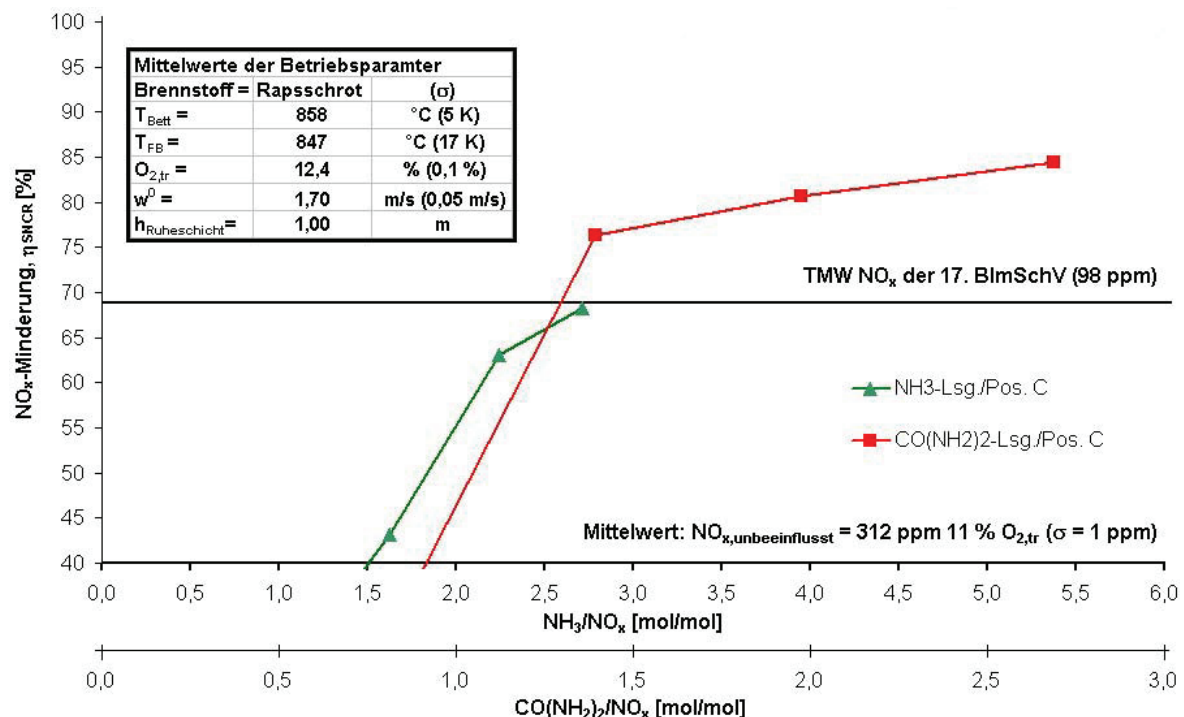


Abbildung 3-17: links: Vergleich der NO_x-Minderung bei Dosierung von Harnstoff-Lsg. mit und ohne Düse sowie Ammoniaklösung mit Düse bei Dosierung über Stutzen C; rechts: Heizöldüse mit Sinterfilter (bei: 7 bar; 1,75 gallons/h; Sprühwinkel: 60 °)

Die Abbildung 3-17 illustriert die Minderungskennlinie im Vergleich zur NH_3 -Lösung. Zum einfachen Vergleich der Reduktionsmittel ist eine doppelte Abszisse entsprechend des

molaren Anteils NH_2 im Harnstoff dargestellt. Die Kennlinien beider Reduktionsmittel sind vergleichbar und zeigen im interessanten Bereich des Grenzwertes der 17. BImSchV etwa ein molares Verhältnis von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NO}_x = 1,3$ (bzw. 2,6 bezogen auf NH_3).

3.3.6 Tropfengröße und Verweilzeit

Zur Verbesserung der Einmischung und Verteilung des Reduktionsmittels und zur Erhöhung der wirksamen Oberfläche für Stoff- und Wärmeübergang wird die Additivlanze im folgenden Test mit der Brennstoffdüse eines Ölkessels (Abbildung 3-17, rechts) bestückt.

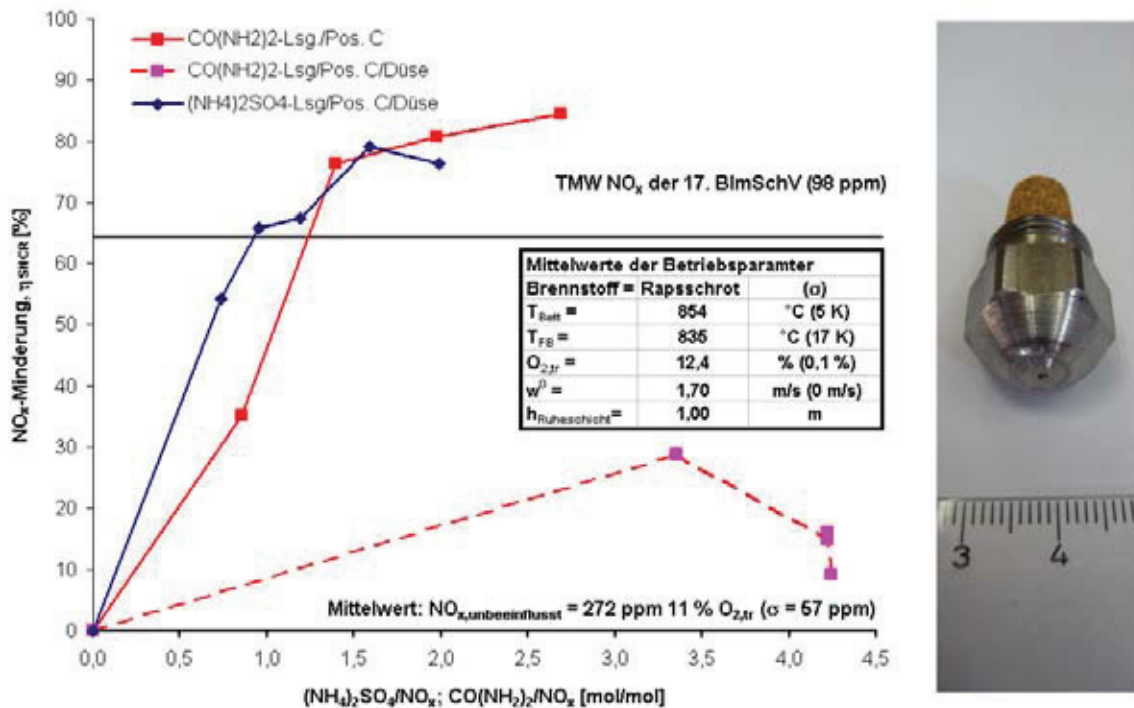


Abbildung 3-18: Rauchgasenstickung von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit und ohne Düse (Position C)

Entgegen den Erwartungen zeigt die Eindüsung von Harnstofflösung (Abbildung 3-17: gestrichelter, roter Graph) mit Düse keine verbesserte NO_x -Minderung. Auch bei hohen molaren Verhältnissen ist die Minderungswirkung bei Vergleich der Dosierung ohne Düse (durchgezogener, roter Graph) klein und zeigt keinen stetigen Zusammenhang mit der Harnstoffeindüsung. Die bekannte Problematik der Auskristallisierung des Harnstoffes in der Düse bei Zerstäubung einer $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -Lsg. mit Einstoffdüsen (Zerstäubung ohne Luft als Trägermedium) unter erhöhtem Druck kann ausgeschlossen werden, da beim Test keine Förderprobleme auftraten.

Als grundlegender Unterschied zwischen dem Betrieb mit und ohne Düse fallen die Tropfengröße bzw. das Sprühbild des Dosiersystems auf. Die Dosierung ohne Düse zeigt im „kalten“ Test der Additivlanze ein freies Auslaufen als Tropfen bzw. als zusammenhängender Strahl und einer Reichweite von wenigen Zentimetern. Die Förderung mit Öldüse liefert einen Flüssigkeitsnebel, untersetzt mit größeren Tropfen und einer Reichweite von wenigen Dezimetern. Die Tropfengröße bzw. -masse beeinflusst direkt die Verweildauer des Reduktionsmittels im Bereich der Feuerung. So können große Tropfen oder ein Flüssigkeitsstrahl gegen den

Strömungsdruck des Rauchgases fallend ins Wirbelbett gelangen; kleine Tropfen werden dagegen stärker durch den Strömungsdruck gebremst bzw. schneller mit der Gasströmung ausgetragen. Zudem hemmt die spezifisch kleinere Oberfläche großer Flüssigkeitstropfen die Wärmezufuhr aus dem Rauchgas im Vergleich zu kleineren Tropfen und führt ebenfalls zur Verlängerung der Verweilzeit. Dies veranschaulicht das so genannte D^2 -Modell [43] der Tropfenverdampfung, demzufolge ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Quadrat des Tropfendurchmessers und der Verdampfungszeit ($D^2 \sim t$) besteht. Die geringere Verweilzeit fein zerstäubter Tropfen führt im Test offensichtlich zu einem unvollständigen Reaktionsumsatz der kinetisch kontrollierten Entstickungsreaktion.

Mit der Installationsposition der Additivlanze im Freeboard nahe dem Rauchgasauslass überwiegt beim Einsatz einer Düse der negative Effekt einer verkürzten Verweilzeit der kleineren Tropfen auf die Rauchgasentstickung. Die ungenügende Verweilzeit der Aerosole im heißen Freeboard kann nicht durch die größere Oberfläche des fein zerstäubten Aerosolkollektives kompensiert werden und führt zu einer geringen Entstickungsleistung.

3.3.7 Entstickung mit Ammoniumsulfat

Bei der thermischen Zersetzung von Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) im heißen Rauchgas einer Feuerung wird simultan zur Freisetzung von NH_3 zur NO_x -Reduktion auch der SO_2 -Partialdruck im Rauchgas erhöht. Auf diesem Weg kann Chlor aus chloridhaltigen Brennstoffaschen ausgetrieben werden (s. Abschnitt 2.6: ChlorOut®-Verfahren) und das Korrosionspotential des staubbeladenen Rauchgases minimiert werden.

Die aus Granalien erstellte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung hat einen Masseanteil von 19,8 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ammoniumsulfat schneidet trotz Förderung mit Düse mit einem hohen Entstickungsgrad ab und erreicht den dargestellten Grenzwert bei einem molaren Verhältnis von 0,9 (s. Abbildung 3-18). Ein vergleichbar gutes Abschneiden dieses Reduktionsmittels zeigen auch die Untersuchungen von MINEUR et al. 2007 [27], der eine zusätzliche Minderung von 50 % der durch NH_3 im konventionellen SNCR reduzierten NO_x -Emission dokumentiert. Die Entstickungswirkung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beim Betrieb ohne Düse war im zeitlichen Rahmen des Tests nicht möglich.

Die gute Entstickungswirkung ist aber nur im Zusammenhang mit einem Minderungskonzept für die (nun vergrößerten) SO_2 - und Chlor-Emissionen nutzbar. Die Verwendung des Reduktionsmittels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist daher nur in Feuerungsanlagen mit einer nachgeschalteten Behandlungsstufe für die sauren Schadgase möglich. Für kleine Anlagen kann dies durch eine nachgeschaltete (Trocken-)Sprühabsorption erreicht werden.

Da im Sinne eines einfachen Minderungskonzeptes in einer SWSF kleiner Leistung die Einbindung saurer Schadgase direkt in der Brennkammer stattfinden kann (s. Abschnitt 3.4), muss die Variante $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ für den Einzelfall genau geprüft werden. Interessant wird die Rauchgasentstickung und HT-Korrosionsminderung durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Anlagen kleiner Leistung wahrscheinlich nur bei der Verbrennung fester Abfälle, die aufgrund weiterer brennstoffstämiger Schadstoffe, wie Schwermetallverbindungen und Dioxine, eine nachgeschaltete Absorption/Adsorptionsstufe verlangen.

3.3.8 CO-Emissionen bei der Dosierung der Reduktionsmittel

Im Gegensatz zur NH_3 -Lsg., bei deren Dosierung keine Änderung der CO-Emission verzeichnet wurde, kam es bei der Förderung von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. zu einem Anstieg der CO-Emission, die mit der Menge des applizierten Lösungsmittels ansteigt (s. Abbildung 3-19). Bestimmt man die Regressionsgeraden dieser Emissionscharakteristik, so fallen ihre Anstiege für die Eindüsen (mit Düse) bei $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -Lsg. mit 11 ppm(*mol/mol) und für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit 10,4 ppm ähnlich hoch aus. Sie unterscheiden sich jedoch deutlich von der Harnstoffdosierung (ohne Düse) mit 5,3 ppm.

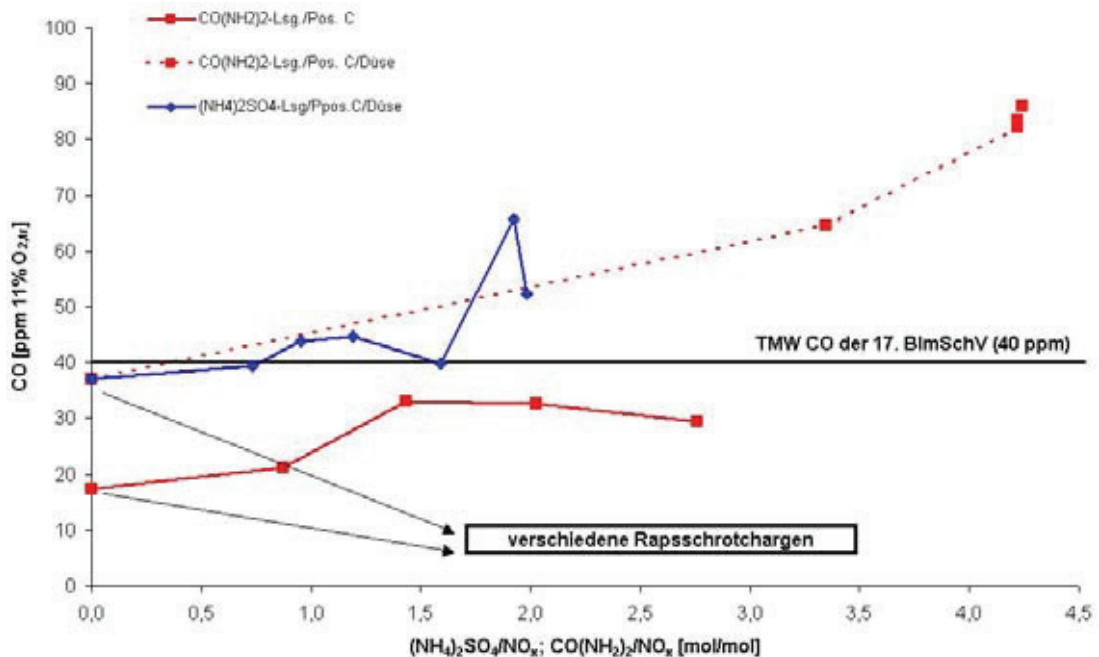


Abbildung 3-19: CO-Emissionen bei der Dosierung von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit und ohne Düse (Pos. C), Betriebsbedingungen s. Abbildung 3-18

Der Unterschied muss, wie oben beschrieben, der Verweilzeit und Tropfengröße zugeschrieben werden. Durch eine verkürzte Verweilzeit und die direkte Kühlung der Gasphase durch die Lösungsmittelverdampfung wird die Oxidation des vorhandenen CO gehemmt. Der verkleinerte Umsatz der CO-Oxidationsreaktion führt zur Vergrößerung der CO-Emission. Wie in Abbildung 3-19 dargestellt, kann so u. U. auch der niedrige Grenzwert der 17. BImSchV überschritten werden. Hier kann die Wahl eines geeigneten Dosiersystems und einer kleineren Lösungsmittelmenge (Kühlung), also einer höheren Reduktionsmittelkonzentration, Abhilfe schaffen.

Der Einsatz der Düse bei der Harnstoffzerstäubung führte im Test nicht zum gewünschten Erfolg. Das Fördern ohne Düse brachte gute Wirkungsgrade, die mit Literaturwerten korrespondieren. Hierzu tragen wahrscheinlich die verlängerte Verweildauer, Tropfengröße und die turbulente Vermischung durch Kontakt mit den Bettpartikeln bei. Die Auswahl einer angepassten Düse und die optimale Positionierung kann durchaus zur Steigerung des Entstickungsgrades führen. Dies ist bei Anlagen größerer Leistung und größeren Strömungsquerschnittes zu überdenken, bei denen ggf. auch eine entsprechende Raumtiefe durch die Additivdosierung erreicht werden muss.

3.3.9 Weitere Einflüsse auf das SNCR-Verfahren

Der Einfluss der Temperatur auf das SNCR-Verfahren wurde im Rahmen der Testreihen nicht untersucht. Die Abbildung 3-20 zeigt schematisch eine Erhöhung der Entstickungswirkung mit steigender Temperatur, die durch den bei höheren Temperaturen ansteigenden Anteil an thermischen und prompten NO_x ein Maximum erreicht und dann wieder sinkt. Bei hohen Temperaturen werden die stickstoffhaltigen Reduktionsmittel zudem in höherem Maße zu NO_x (Sekundäremission) oxidiert.

Der dargestellte Unterschied zwischen NH_3 und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (s. Abbildung 3-20) kann durch die Flüchtigkeit des NH_3 und den notwendigen thermischen Aufschluss des $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ erklärt werden, wird aber in den durchgeführten Testreihen am LS Umwelttechnik nicht bestätigt. Die Testreihen zeigen bei Temperaturen von ca. 850 °C und vergleichbaren molaren Verhältnissen ähnliche Entstickungsgrade beider Reduktionsmittel. Möglicherweise trägt dazu der Kontakt der Lösungsmitteltropfen mit dem heißen Bettmaterial bei.

Die Freeboardtemperatur resultiert aus der Brennstoffbelastung des Wirbelbettes. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, kann die indirekte Brennkammerkühlung durch Bettheizflächen und der dadurch höheren Brennstoffbelastung des Wirbelbettes zu einer signifikanten Temperaturerhöhung im Freeboard - dem favorisierten Ort der Reduktionsmitteldosierung - führen. Eine solche Temperaturerhöhung kann einen verbesserten Verfahrenswirkungsgrad der SNCR bewirken.

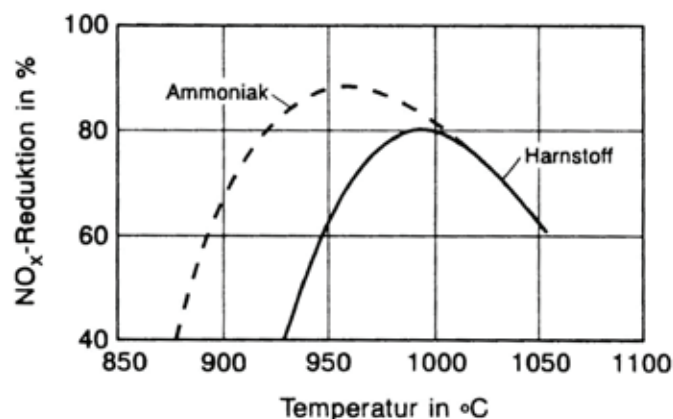


Abbildung 3-20: Entstickungsgrad des SNCR-Verfahrens in Abhängigkeit von der Temperatur [23]

Der Einfluss von O_2 -, CO-Konzentration und dem Feststoffanteil im Rauchgas auf den Wirkungsgrad der SNCR wird von BODENDIEK [8] in Öfen der Zementindustrie untersucht. Er weist in seiner Literaturrecherche eine optimale O_2 -Konzentration von 0,5 – 5 % im Rauchgas (800 - 1050 °C) aus, kann diesen Bereich aber mit eigenen Untersuchungen auf höhere Konzentrationen (9 %) ausweiten und in Frage stellen. Da für die meisten Feuerungsanlagen eine Änderung der O_2 -Konzentration eine Veränderung der Temperaturverhältnisse bedeutet, sind diese Ergebnisse im Vergleich mit der hier betrachteten SWSF als kritisch einzuschätzen. Der Einfluss eines erhöhten CO-Niveaus als Garant für eine hohe Radikalkonzentration und für gute Entstickungsgrade (O- und OH-Radikale als Kettenglieder der CO-Oxidation und NO_x -Reduktion) ist im Zusammenhang mit dem Emissionsminderungskonzept der SWSF nicht zielführend. Der z. T. katalytische Einfluss von Brennstoffaschen, Koks, Bettpartikeln (SiO_2) und Kalkstein ist zwar bekannt, wird aber in der Literatur nicht näher quantifiziert. Die verfahrens-

technische Beeinflussung dieser Betriebsparameter ist zudem begrenzt. Kapitel 3.4 dieser Arbeit zeigt den Einfluss von Kalziumoxid auf die brennstoffstämmige NO_x -Emission im Additivverfahren auf.

Die Messung des NH_3 -Schlupfes wurde im Rahmen der vorgestellten Testreihen nicht untersucht. Da NH_3 mit Rauchgaskomponenten zu flüchtigen Ammoniumsalzen (z. B. NH_4HSO_4 , NH_4Cl) reagieren kann, die sich in der Peripherie eines Kessels (Eco, LuVo) sublimieren. Kosten für „heiße“ Reinigung der Wärmeübertrager, für den NH_3 -Verlust durch nicht umgesetztes NH_3 -Schlupf sowie die Einhaltung des Grenzwertes von $30 \text{ mg/m}^3(\text{N})$ sind der Grund für Optimierungen des SNCR hinsichtlich des NH_3 -Schlupfes. Der NH_3 -Schlupf kann durch die Wahl des molaren Verhältnisses, der Temperatur und durch Optimierung der Eindüsung primär beeinflusst werden. Eine sekundäre Minderung ist durch absorptive Gaswäschen und modifizierte Aktivkohlen möglich.

3.3.10 Rauchgasentstickung in der SWSF

Die Rauchgase stickstoffreicher Brennstoffe können in der SWSF nach dem Betriebskonzept des LS Umwelttechnik einfach behandelt werden. Dazu tragen die Vermeidung der thermischen und prompten Entstehungspfade für NO_x (mäßige Verbrennungstemperaturen, flammenlose Verbrennung) sowie die günstige Beeinflussung der brennstoffstämmigen NO_x durch die mäßige Verbrennungstemperatur der SWSF bei. In den meisten Fällen wird die wärmetechnische Auslegung der Brennraumkühlung zu einer NO_x -minimierten LEA-Verbrennung mit kleinem Verbrennungsluftverhältnis führen, die den geforderten Grenzwerten genügt. Die NO_x -Minderung ist in diesem Konzept ein Synergieeffekt der Wärmeauskopplung durch die Brennraumkühlung (bzw. Optimierung des Anlagenwirkungsgrades). Die Testreihe zur Rauchgasentstickung zeigt, dass der Grenzwert der TA Luft und der 17. BImSchV auf diesem Wege eingehalten werden kann.

Größere Entstickungsleistungen oder eine Rauchgasentstickung ohne Brennraumkühlung (ohne LEA), können mit dem SNCR-Verfahren bei Eindüsung im Freeboard, also im Feuerungsbereich, erreicht werden. Als Reduktionsmittel sind Ammoniak- und Harnstofflösung verfügbar. Für die Rauchgasentstickung kleiner Feuerungsanlagen muss die Verwendung des ungiftigen, nicht explosiven, aber kostenintensiven Harnstoffs auf Wirtschaftlichkeit überprüft werden. Die Testreihe zum SNCR-Verfahren zeigt die Bedeutung eines optimierten Dosierungssystems sowie eine Beeinflussung der CO-Emissionen durch das SNCR-Verfahren.

Die Reduktionsmittel-Dosierung bei Feuerungsanlagen größerer Leistung wird meist mehrstufige ausgeführt. Die Ausrüstung des SNCR-Verfahrens variiert nach Reduktionsmittel. Im Allgemeinen besteht sie aus: Vorratstank, Reduktionsmittelpumpe, Medienleitungen für das Reduktionsmittel und das Treibmedium, gekühlten Dosierlanzen mit Ein- oder Zweistoffdüse, Drossel- und Absperreinrichtungen sowie Volumenstrom-, Temperatur-, und Drucküberwachung. Zur Regelung kann die NO-Konzentration im Rauchgas und der Brennstoffdurchsatz verwendet werden.

Die Rauchgasrezirkulation – hier nicht behandelt – kann durch direkte Brennraumkühlung und Absenkung des Verbrennungsluftverhältnisses ebenfalls zur Rauchgasentstickung eingesetzt werden.

3.4 Testreihe zur Rauchgasentschwefelung in der SWSF

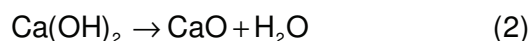
Zur Rauchgasentschwefelung wird am LS Umwelttechnik das Additivverfahren (AV) angewendet. Dieses Emissionsminderungsverfahren bietet sich für Feuerungsanlagen kleiner Leistung an, da es einfach und kostengünstig ist. Die Schwefeleinbindung findet direkt im Feuerungsraum statt. Es sind keine nachgeschalteten Aggregate und Reaktionsräume notwendig.

Für das AV ist ein Schneckenförderer mit Vorlagebehälter am oberen Ende des Freeboards installiert (s. Abbildung 2-4). Dieser wird manuell angesteuert. Als Additiv hat sich Kalkstein der Körnung 6 - 9 mm bewährt. Die Schnecke fördert die Partikel in den Eintragsstutzen der SWSF und das Additiv fällt auf das heiße Wirbelbett. Hier vollziehen sich folgende Schritte der Schadstoffeinbindung:

- (evtl.) Trocknung des Additivs
- Aufschluss des Additivs (Kalzinierung)
- SO₂-Einbindung (Neutralisation)
- Abtransport der Reaktionsprodukte (Abrieb, pneumatische Förderung).

Als Additive können prinzipiell verschiedene kalziumbasierte Minerale, wie Kalziumcarbonat, -hydrat, -oxid sowie Magnesiumverbindungen verwendet werden. Sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften hinsichtlich der drei genannten Einbindungsschritte. Korngröße, Dichte (vor und nach der Kalzinierung) und Abriebfestigkeit bestimmen das Verhalten im Wirbelbett, im Besonderen das Fließgleichgewicht von Additiveintrag und -austrag und die verfügbare (aufgeschlossene, d. h. reaktionsfähige) Additivmenge im Wirbelbett. Die spezifische (äußere und innere) Oberfläche des aufgeschlossenen Additivs ist für die Reaktivität des Additivs von Bedeutung. Mineral und Mineralmodifikation (Carbonat, Hydrat) bestimmen die notwendige Kalzinierungsenergie (Temperatur) und die thermische Stabilität der Neutralisationsprodukte.

Die Kalzinierung der Additive ist eine chemische Reaktion aufgrund der Temperatur in der Brennkammer. Unter Abspaltung von CO₂ aus dem Kalziumcarbonatmolekül (Entsäuerung) oder durch Wasserabspaltung aus Kalziumhydrat (Dehydratisierung) entsteht das Produkt CaO (Brannkalk).



Gleichung 3-21: Kalzinierung und Dehydratisierung kalziumbasierter Additive

Diese Kalzinierungsreaktionen (s. Gleichung 3-21) sind endotherm, d.h. sie erfordern Energie, die durch Wärmefreisetzung aus dem Brennstoff bereitgestellt werden muss. Die Einbindung des SO₂ (s. Gleichung 2-11) erfolgt im oberflächennahen Porenraum. Das Reaktionsprodukt ist Kalziumsulfat. Es wird durch den Sauerstoff des Rauchgases zu Sulfat (CaSO₄) aufoxidiert. Bei dieser Neutralisationsreaktion tritt SO₂ als Säure und CaO als Base auf. Durch die abrasive Wirkung des Wirbelbettes werden die Additivkörner zerrieben. Ist der Abrieb fein genug, kann er den Reaktor mit der Rauchgasströmung verlassen. Durch die anschließende Grobstoffabscheidung im Zyklon kann ein Teil des Flugstaubes erfasst werden.

Mit drei verschiedenen Testreihen soll der Verfahrensmechanismus des AV sowie verschiedene Additive vorgestellt werden.

3.4.1 Testreihe Additivverfahren mit Kalkstein, Dolomit, Sorbacal®

Auf ihre Tauglichkeit zur Entschwefelung in der SWSF werden folgende Produkte untersucht:

Additiv (Handelsname; Chemische Formel; Körnung; Bezug) s. a. Abbildung 3-21

- Kalziumkarbonat (Marmorsplitt; CaCO_3 ; 6-9 mm; Baumarkt)
- Dolomit (Marmordolomit; CaMgCO_3 ; 3-4 mm; Fa. Geomin)
- Technisches Kalziumkarbonat (Sorbacal®; Rekarbonatisiertes Ca(OH)_2 Fa. Rheinkalk)
- Sorbacal ® G 2/6 (Siebrückstand 6,3 mm: 0,5 %)
- Sorbacal ® G 700/1,6 (Siebrückstand 1,6 mm: 0,5 %)
- Sorbacal ® G 500/2 (Siebrückstand 2,0 mm: 0,5%).



Abbildung 3-21: Additive und Schwefelquelle der Testreihe

Zur Durchführung der Entschwefelungstests wird die SWSF mit Erdgas befeuert. Die Führungsgröße der Verbrennung ist eine mittlere Wirbelbetttemperatur von 855 °C. Gemäß dem Betriebskonzept am LS Umwelttechnik wird die Freeboardtemperatur unter der Wirbelbetttemperatur gehalten, um eine definierte Betriebstemperatur für die Schwefel einbindung zu realisieren. Als Schwefelquelle wird Schwefelpulver (s. Abbildung 3-21) mit Bettmaterial vermisch und mit dem Festbrennstoffschneckenförderer in das Wirbelbett gefördert.

Der konventionelle Weg der Additivdosierung über den Freeboardstutzen *auf* das Wirbelbett führt bei dem technischen Additiv Sorbacal ® G2/6 zu keiner effizienten Schwefeleinbindung. Im Folgenden wird dieses Additiv zur Bettmaterial-Schwefelpulver-Mischung hinzu gegeben und über den Festbrennstoffstutzen am unteren Ende des Wirbelbettes gefördert. Den Einfluss der verschiedenen Eintragsorte auf die Schadstoffeinbindung zeigt die Abbildung 3-22.

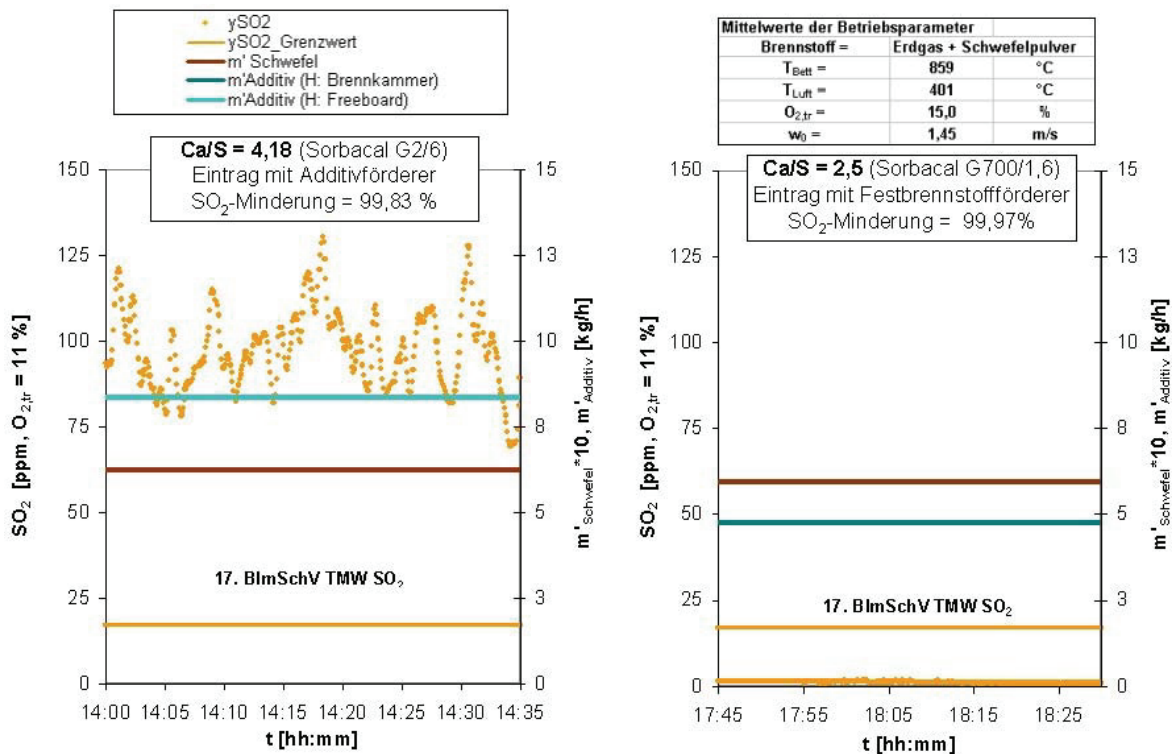


Abbildung 3-22: Schwefeleinbindung mit Sorbocal® G2/6 bei unterschiedlichen Eintragswegen; rechts: Dosierung über den Freeboardstutzen; links: Dosierung über den Festbrennstoffstutzen

Deutlich ist die höhere und gleichmäßigere Schwefeleinbindung (kleinere SO₂-Emission) bei kleinerem Additiveinsatz (molares Verhältnis Kalzium zu Schwefel: Ca : S) zu erkennen (s. Abbildung 3-22, rechts). Dies kann mit der kleineren Partikeldichte des Additivs im Vergleich zum Bettmaterial erklärt werden. Durch diesen Umstand sinkt das Sorbocal® G2/6 bei Dosierung über das Freeboard nicht in das Wirbelbett ab, sondern bildet aufgrund des Schweredruckes im Wirbelbett oberflächennah eine additivreiche Schicht.

Das SO₂-haltige Rauchgas erfährt nur eine kurze, unzureichende Kontaktzeit beim Durchströmen der aufschwimmenden Kalkschicht. Zudem wird die Schadstoffeinbindung durch die (mit Blasenbildung verbundene) hohe Expansion des Wirbelbettes negativ beeinflusst, wie das periodisch stark schwankende SO₂-Signal in Abbildung 3-22 (links) zeigt. Durch den Eintragsort am unteren Ende des Wirbelbettes kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung auf das gesamte reaktive Wirbelbettvolumen. Die abrasive Wirkung des Wirbelbettes erhöht die Kontaktfläche des Additivs und damit auch die Kontaktzeit. Dies führt zu einer verbesserten SO₂-Einbindung.

Dieser Effekt kann bei der Dosierung von Kalkstein und Dolomit über das Freeboard erreicht werden. Aufgrund der höheren Dichte dieser Minerale sind das Eintauchen, die Verteilung und damit eine effiziente Schwefeleinbindung im Wirbelbett gewährleistet. Abbildung 3-23 zeigt die Minderungskennlinien für drei untersuchte Additive.

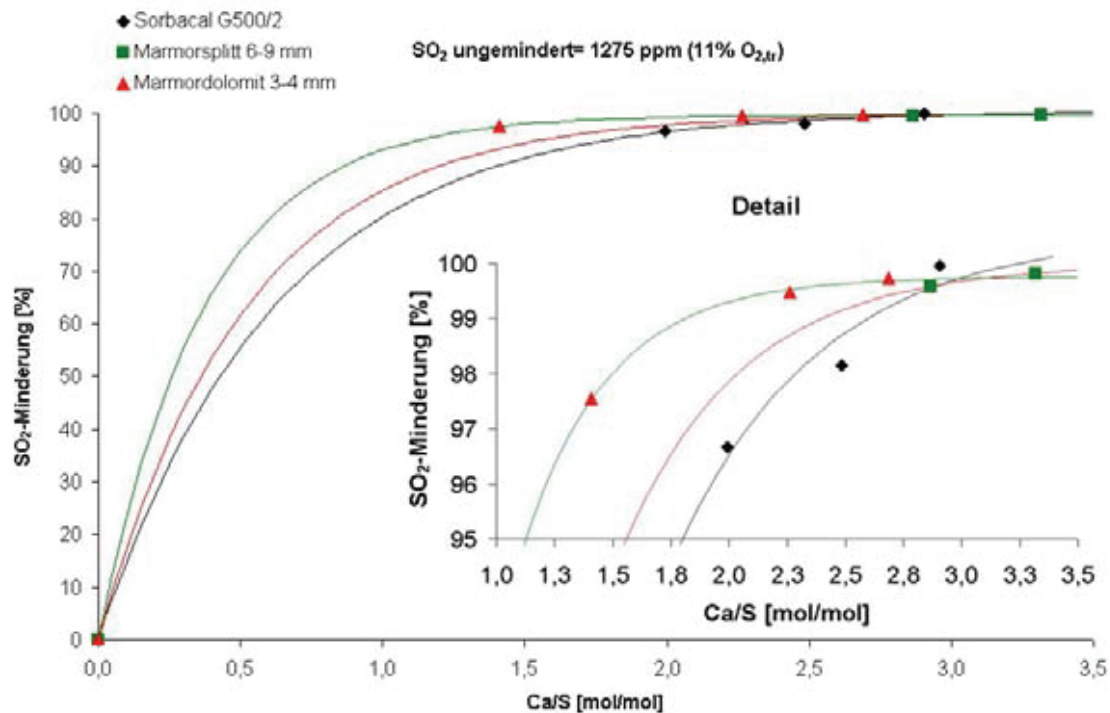


Abbildung 3-23: SO₂-Minderung mit dem Additivverfahren und verschiedenen Additiven, Betriebsparameter der SWSF (Mittelwerte): Brennstoff = Erdgas und Schwefelpulver; $T_{\text{Bett}} = 855 \text{ °C} \pm 5 \text{ K}$; $T_{\text{Freeboard}} < T_{\text{Bett}}$; $T_{\text{Luft}} = 360 \text{ °C}$; $O_{2,\text{tr}} = 14,2 \text{ \%}$; $w^0 = 1,34 \text{ m/s}$; $h_{\text{Ruhebett}} = 1,0 \text{ m}$

Die Minderungskennlinien haben einen ähnlichen Charakter, da die drei Additive als Karbonate bei den realisierten Verbrennungstemperaturen ähnliche Eigenschaften hinsichtlich Kalzierung und Schwefeleinbindung aufweisen. Die Detaildarstellung zeigt, dass die Additive bei molaren Verhältnissen von $\text{Ca} : \text{S} > 2,8$ ähnlich hohe Minderungsgrade von ca. 99 % erreichen (Schnittpunkt der Trendlinien). Bei einer unbeeinflussten SO₂-Konzentration von 1275 ppm SO₂ (11 % O_{2,tr}) kann der Grenzwert der 17. BlmSchV: Tagesmittelwert (TMW) = 17 ppm (11 % O_{2,tr}) eingehalten werden.



Abbildung 3-24: Additivpartikel aus Bettmaterial nach Test abgesiebt (Betriebsparameter vgl. Abbildung 3-23)

Bei kleineren molaren Verhältnissen ist die Einbindung mit Sorbocal® geringer als mit Dolomit und Kalkstein. Dies muss beim AV zur SO₂-Minderung auf Emissionswerte unterhalb der höheren Grenzwerte der TA Luft berücksichtigt werden.

Für den dritten Schritt des AV (Abrieb und Austrag des umgesetzten Additivs) ist die mechanische Stabilität des Minerals von Interesse. So zeigte sich bei Einsatz von Dolomit und besonders bei Sorbacal® G 500/2 ein deutlicher Bettzuwachs bei der Bettwägung nach Testende. Hier kam es mit der gewählten Leerrohrgeschwindigkeit offensichtlich nicht zum Abtransport des Additivs. Die lichtmikroskopischen Fotos (s. Abbildung 3-24) zeigen Unterschiede der Additivpartikel, die nach Testende aus dem Bettmaterial durch Siebung gewonnen wurden. Die Sorbacal®-Partikel sind im Vergleich zum Ausgangspartikel relativ unversehrt und scheinen abriebfester als Marmorsplitt. Zudem ist eine glatte, lackartige Oberfläche zu erkennen, die an Aufschmelzungen oder Versinterungen erinnert und den offenen Porenraum verringert. Hier könnte der Grund für das abweichende Verhalten der Minderungskennlinien liegen. Die gut zu erkennenden Dolomit- und Kalksteinstäube zeigen die Form, in der das Additiv die Feuerung verlässt. Auch dieser Verfahrensschritt des AV (Abtransport des Additivs) muss optimiert werden, da ein konstantes Bettvolumen Konstanz hinsichtlich: Gasgeschwindigkeit, Verweilzeit, Verbrennungsqualität und Schadstoffentstehung sowie Gebläseleistung bedeutet. Bei der Anpassung des Additivdurchsatzes an Brennstoffe verschieden hoher oder schwankender Schwefelanteile muss gegebenenfalls die Gasgeschwindigkeit und damit der Lastpunkt der SWSF korrigiert werden.

Die Additive zur Rauchgasentschwefelung müssen überstöchiometrisch dosiert werden, da Kalzinierung und Sulfatierung temperaturabhängige, diffusionskontrollierte Gas-Feststoff-Reaktionen sind. Die Kalzinierungsreaktion wird bei höheren Temperaturen begünstigt - die Sulfatierung hingegen bei niedrigen Temperaturen. Das heißt: Beide Reaktionen finden bei einer gewählten Prozesstemperatur nicht vollständig statt. Reaktionskinetik sowie Diffusionswiderstände im Porenraum der Additivpartikel limitieren den Stoffumsatz der Reaktion zusätzlich. Diese Umstände müssen durch erhöhte Dosierung des Additivs kompensiert werden.

Wie die Testreihe zeigt, kann aufgrund der guten Durchmischung von Additiv und Rauchgas im Wirbelbett und den mäßigen Verbrennungstemperaturen eine nahezu 100-prozentige Schwefeleinbindung bei relativ niedrigen molaren Verhältnissen (Ca : S) erzielt werden. Notwendig sind hierfür die Kontrolle der Temperatur im Wirbelbett und Freeboard sowie eine effektive Vermischung der Additivpartikel mit dem Rauchgas durch Wahl des Eintragsortes bei entsprechender Additiv-Partikeldichte.

Das AV kann auch bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Aufgrund der thermischen Instabilität der Sulfate bzw. des steigenden Partialdruckes von SO_2 ist aber ein kleinerer Minderungsgrad zu erwarten. Die mögliche Verkleinerung des Abgasverlustes der Verbrennung sowie Verbesserung der Wärmeübertragung bei der Nutzenergiebereitstellung durch Anhebung der Rauchgastemperatur muss also mit dem Kostenanstieg durch erhöhten Additivverbrauch, einem steigenden Aufwand für die Rauchgasentstaubung und der Erhöhung des Korrosionspotentials der Rauchgase verglichen werden.

Hinsichtlich der Schwefeleinbindung mit Kalkstein konnte in früheren Tests eine kritische Wirbelbetttemperatur von ca. 900 °C nachgewiesen werden. Oberhalb dieser Temperatur zerfallen die Reaktionsprodukte des AV (Kalziumsulfat) zunehmend und SO_2 wird wieder als Emission freigesetzt. Diese Temperatur markiert eine verfahrenstechnische Grenze des AV in der SWSF.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Rauchgasentschwefelung ist die Eigenentschwefelungsfähigkeit eines Brennstoffes. Durch Alkali- und Erdalkalienteile ist der Brennstoff bis zu einem gewissen Grad selbst zur Rauchgasentschwefelung fähig. Dabei führt die Reaktion mit SO_2 zur Sulfatierung dieser Verbindungen, ähnlich wie im AV. Die Einhaltung von Grenzwerten kann unter diesen Umständen schon mit sehr kleinem Additiveinsatz erreicht werden. Wie bereits angesprochen, bedarf dieser Umstand einer Klärung durch Verbrennungstests in einer realen Feuerung. Beispiele für Brennstoffe mit hohem Eigenentschwefelungsvermögen sind aufbereitete Baumischabfälle (hohe Kalkanteile durch Reststoffe der Bauindustrie) und Klärschlämme (hohe Kalkanteile aus der Schlammbehandlung).

Die Ermittlung von exakten Kennlinien für die Schwefeleinbindung ist für eine SWSF nur durch Testbetrieb über viele Stunden zu erreichen. Kleine Änderungen der Additivdosierung benötigen relativ lange Reaktionszeiten, bis die Verbrennung hinsichtlich der Emissionen wieder einen quasistationären Zustand erreicht hat. Die Einstellung eines neuen Fließgleichgewichtes von Additiveintrag und Austrag und damit die Zeitdauer für die vollständige Durchmischung des gesamten Wirbelbettes sind hierfür maßgebend.

Das AV ist also von der Prozesstemperatur, aber auch der Gasgeschwindigkeit, also der verfügbaren, reaktiven (kalzinierten) Additivmenge im Wirbelbett und nicht zuletzt vom Brennstoff (Schwefelanteil und Eigenentschwefelung) abhängig. Letztlich ist das AV also nur bei bekanntem Brennstoff und bekannter Anlagenkonfiguration darstellbar und optimierbar. Ein wichtiger Vorteil des AV liegt in der Nutzbarkeit von Kalkstein und Dolomit, die mit Hilfe von Brennstoffenergie kalziniert werden. Die Feuerung erzeugt das Additiv für die Rauchgasentschwefelung selbsttätig. Es kann auf den Bezug von kostenintensiveren, in technischen Prozessen hergestellten Additiven verzichtet werden.

Mit Hilfe der Minderungskennlinien und Kenntnis der Additivbezugskosten können die Minderungskosten für die Schwefeleinbindung abgeschätzt werden.

3.4.2 Testreihe Additivverfahren bei niedrigen Temperaturen

Bei Brennstoffen mit niedrigem Ascheerweichungspunkt sind niedrige Verbrennungstemperaturen notwendig, um eine SWSF sicher betreiben zu können. Aufschmelzungen und Agglomerationen können bei schmelzenden Brennstoffbestandteilen die Bettfluidisation zum Erliegen bringen. Da bei niedrigen Verbrennungstemperaturen die Kalzinierung der Additive weniger stark ausgeprägt ist bzw. zum Erliegen kommt, wird für diese Testreihe Löschkalk zur Entschwefelung verwendet:

- Kalziumhydroxid (Löschkalk, Weißkalk; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; pulverförmig; Baumarkt).

Für die Dehydratisierung von Löschkalk ist weniger Energie als für die Kalzinierung von Kalkstein oder Dolomit notwendig. Die Wasserabspaltung findet oberhalb von 400 °C statt (Kalksteinkalzinierung > 780 °C).

Zur Demonstration des AV bei niedrigen Temperaturen wird der Testbrennstoff Rohglyzerin (Reststoff der Biodiesel-Produktion, mit Anteil an Kalium-Methylsulfat) verbrannt. Bei der Verbrennung von Rohglyzerin entsteht SO_2 bzw. SO_3 . Dieser pumpfähige Reststoff der Biodiesel-

produktion wird dazu mit Kalziumhydroxid im vorgegebenen Massenanteil vermischt. Die Suspension (s. Abbildung 3-25) wird über die Flüssigbrennstoffdüse direkt in das Wirbelbett gefördert.



Abbildung 3-25: Rohglyzerin, Löschkalk und Suspension

Die Abbildung 3-26 zeigt die Minderungskennlinie für Löschkalk bei einer mittleren Betttemperatur von 750 °C. Durch die Verwendung dieses Additivs kann bei niedrigen Verbrennungstemperaturen das unbeeinflusste SO_2 -Niveau von 386 ppm (11 % $\text{O}_{2,\text{tr}}$) unter den Grenzwert der TA Luft 2002 (TMW = 120 ppm (11% $\text{O}_{2,\text{tr}}$)) mit $\text{Ca/S} = 1$ (71 % Minderung), unter den Grenzwert der 17. BImSchV mit $\text{Ca/S} > 2,5$ (96 % Minderung) gemindert werden.

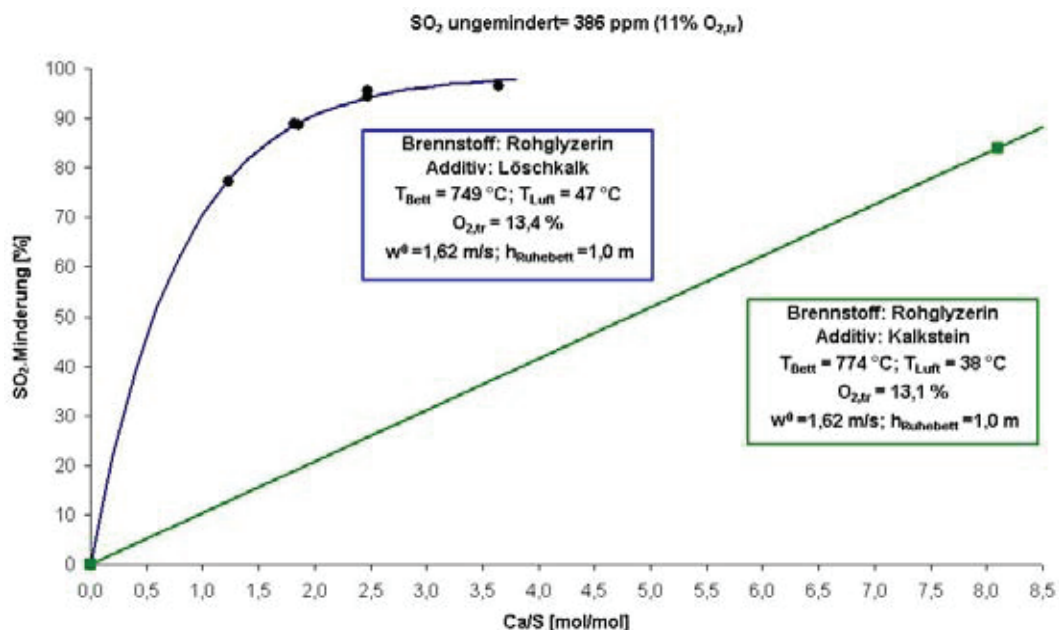


Abbildung 3-26: AV mit Kalkstein und Löschkalk und bei niedrigen Verbrennungstemperaturen

Die guten Einbindungsgrade sind auf das Additiv selbst (Hydrat) und auf die gute Verteilung als Suspension zusammen mit dem Brennstoff zurückzuführen. Vergleicht man die SO_2 -Minderung durch Kalkstein (Marmorsplitt) bei 855 °C und 774 °C (vgl. Abbildung 3-23 und Abbildung 3-26) so zeigt sich eine starke Verkleinerung der Entschwefelungswirkung aufgrund des kleineren Kalzinierungsgrades bei niedrigen Verbrennungstemperaturen. So ist für die SO_2 -Minderung um 84 % bei 774 °C 8,1 Mol Kalzium pro Mol Schwefel erforderlich (Abbildung

3-26, s. grüner Messpunkt), wogegen bei 855 °C 1,0 mol Kalzium für die gleiche Wirkung ausreichen.

Für problematische Brennstoffe mit niedrig schmelzenden Aschebestandteilen bietet dieses Additiv die Möglichkeit der Direktentschwefelung (AV) bei niedrigen Verbrennungstemperaturen. Der Schmelzpunkt der Brennstoffasche wird besonders durch die Elemente Kalium, Natrium und Chlor als Brennstoffinhaltsstoffe erniedrigt. Kalzium wird von einigen Autoren (OECHSNER 2006 [29]) eine schmelzpunkterhöhende Wirkung der Brennstoffaschen zugeschrieben, ob diese Wirkung auch bei der Verbrennung in der SWSF mit AV und der Aschebelastung eines Wirbelbettes zum Tragen kommt, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

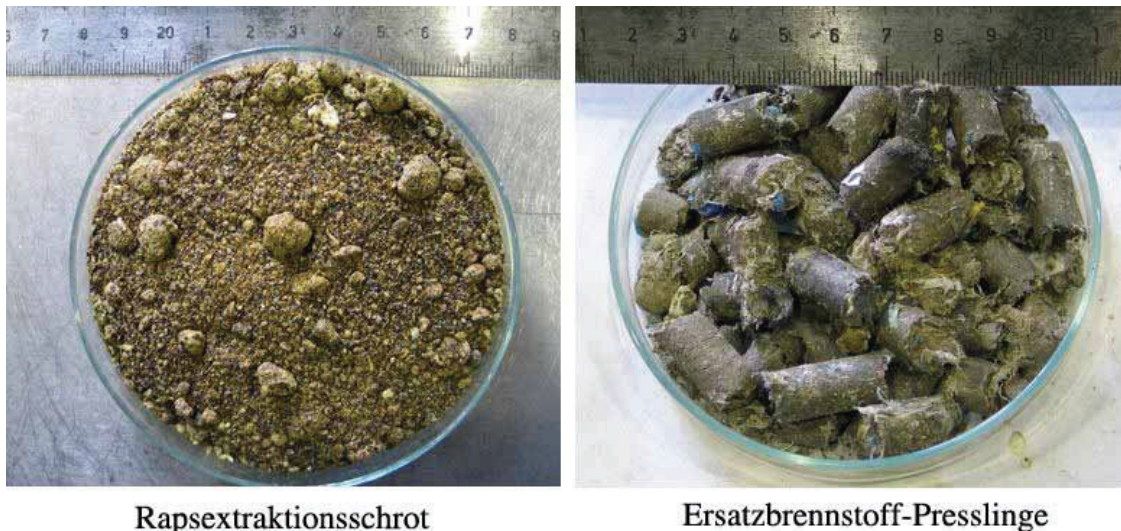
Zur technischen Ausrüstung der Variante AV mit pulverförmigem Löschkalk ist eine vorgeschaltete Dosier- und Mischstation für Brennstoff und Additiv notwendig. Die Bezugsmöglichkeit von Kalziumhydroxidgranulat oder -presslingen ist zu prüfen, um gegebenenfalls das externe Mischaggregat zu sparen und das Additiv über den bewährten Weg - *Dosierung über den Freeboardstutzen* - zu fördern.

Von der Verwendung von Branntkalk (CaO) als Additiv wird aufgrund der Reaktionsfreudigkeit dieser Verbindung mit Wasser abgesehen. In Verbindung mit wasserhaltigen Brennstoffen und Rauchgasen können Verklumpungen und ungewollte Wärmeentwicklung die kontinuierliche Dosierung von Additiv bzw. Brennstoff-Additivgemischen behindern.

3.4.3 Auswirkungen des Additivverfahrens auf die CO- und NO_x-Emissionen

Als Festbrennstoffe werden Rapsextraktionsschrot und Ersatzbrennstoff (EBS) im Zusammenhang mit dem AV untersucht. Anhand der Emissionen bei der Verbrennung dieser Festbrennstoffe soll der Effekt des AV auf die Emissionen CO und NO_x gezeigt werden. (Diese Emissionen treten - neben anderen - aufgrund des Abbrandverhaltens und der Brennstoffzusammensetzung verstärkt bei Festbrennstoffen auf.)

Bei der Festbrennstoffverbrennung in der SWSF zeigen sich bei Zuschalten der Additivdosierung eine Erhöhung der Stickoxide und eine Verkleinerung der CO-Emission. Die Abbildung 3-28 zeigt diesen Effekt für die ausgewählten Brennstoffe. Für die Benennung der Abszisse wird der Additivdurchsatz in kg/h verwendet. Die Beeinflussung der NO_x-Emissionen ist brennstoffspezifisch verschieden stark ausgeprägt. Im speziellen Fall des PVC-dotierten Rapschrots (Testbrennstoff zur Chlorminderung, s. Abschnitt 3.5) führt dies zur Vervierfachung der Ausgangsemission.

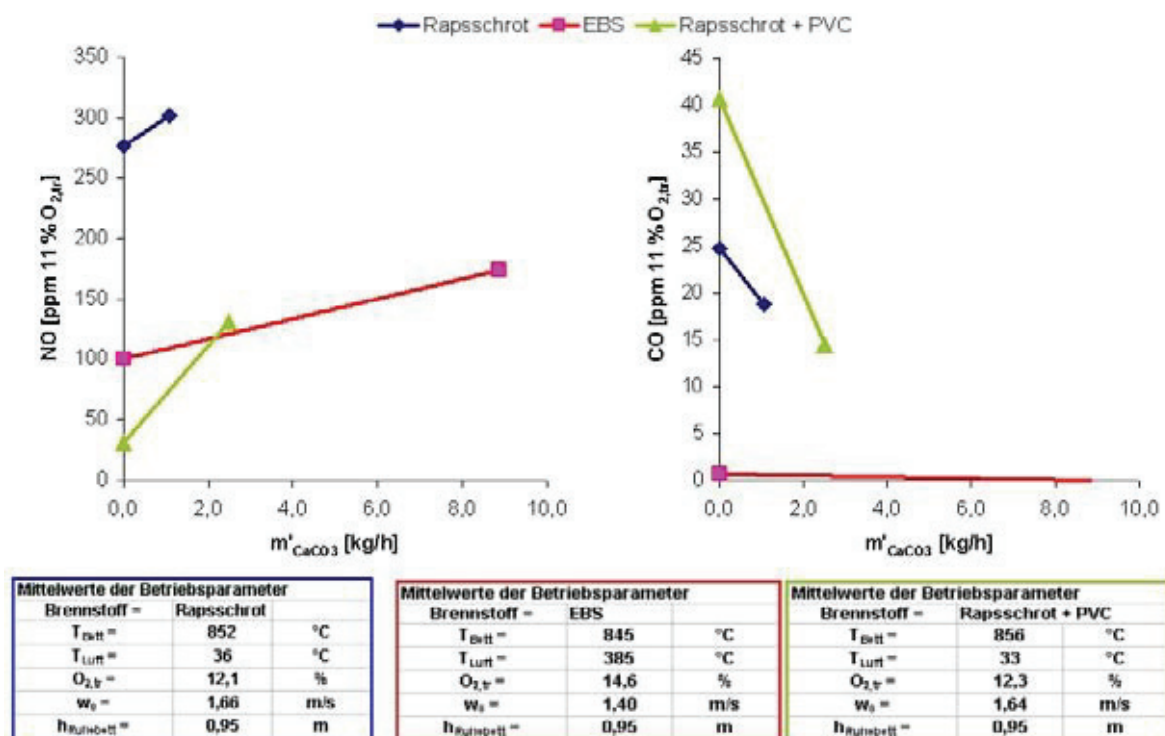


Rapsextraktionsschrot

Ersatzbrennstoff-Presslinge

Abbildung 3-27: Festbrennstoffe der Testreihen mit der SWSF

Wie im Abschnitt 3.3 herausgestellt, handelt es sich aufgrund des alternativen Betriebskonzeptes der SWSF vorwiegend um brennstoffstämmige NO_x -Emissionen (s. Abschnitt 2.3.4). Das aufgeschlossene Additiv CaO begünstigt also die Oxidation der stickstoffhaltigen Pyrolysegase des Brennstoffes und damit der brennstoffstämmigen NO_x .

Abbildung 3-28: Einfluss des AV auf CO und NO_x -Emissionen in der SWSF

Dies kann durch Messungen im Rauchgas des stickstofffreien Brennstoffs Rohglyzerin gezeigt werden. Die Abbildung 3-29 zeigt die CO- und NO- Emissionen bei der Verbrennung von Rohglyzerin im Zusammenhang mit der Löschkalkdotierung. Die dargestellten NO-Emissionen

(nicht-brennstoffstämmigen Ursprungs) sind unbeeinflusst von der Dosierung des Additivs auf niedrigem Niveau.

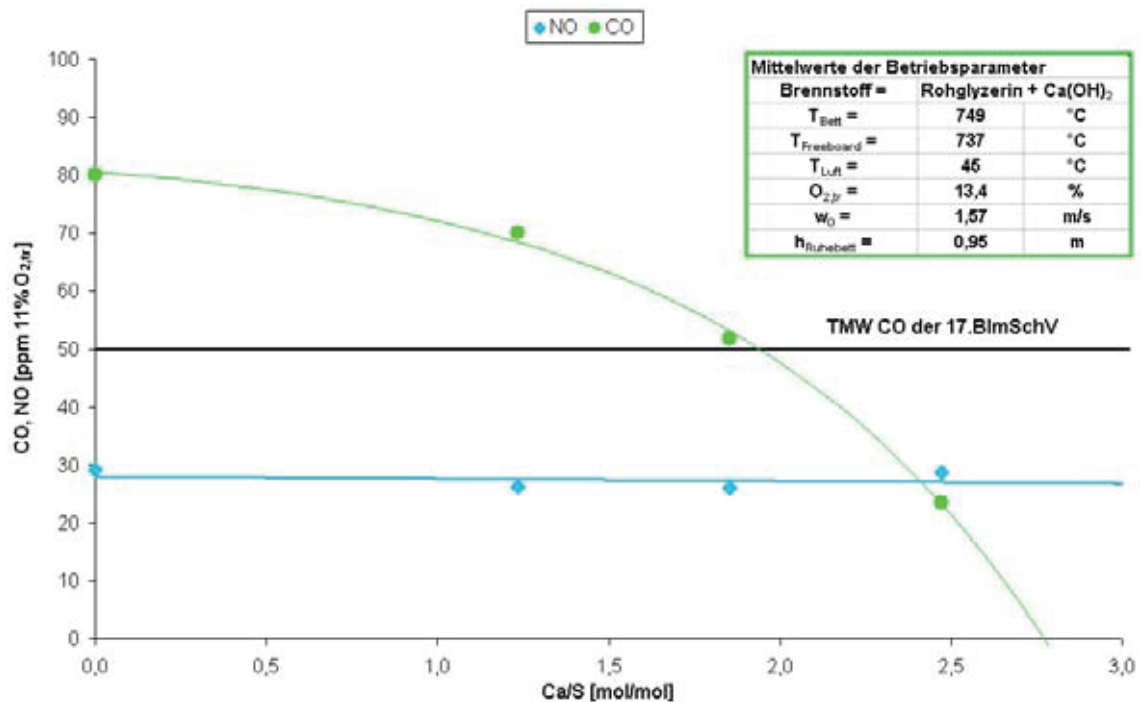


Abbildung 3-29: CO- und NO-Emission in Abhängigkeit von der Löschkalkdosierung

Die Beschleunigung von Oxidationsreaktionen in Anwesenheit des Additivs (CaO), die bei stickstoffhaltigen Brennstoffen zur NO_x-Erhöhung führt, bewirkt bei CO eine Emissionsminderung. Aufgrund der Beschleunigung der CO-Oxidation (zum unkritischen Reaktionsprodukt CO₂) sinken die CO-Messwerte mit zunehmender Löschkalkdotierung (Abbildung 3-29). Die aufgezeigte CO-Minderung ist ein Synergieeffekt der Rauchgasentschwefelung durch das AV. Ob dieser Effekt als eigenständige Maßnahme zur Anwendung kommen kann, gilt es aus ökonomischer Sicht bei bekanntem Feuerungskonzept zu prüfen.

Die Verkleinerung der CO-Emission aufgrund des kalkreichen Wirbelbettes weist darauf hin, dass die Verbrennungsreaktion vollkommener und vollständiger im Wirbelbett stattfindet. Dies kann mit der Änderung des Temperaturprofils in der SWSF bei der Rohglyzerinverbrennung ohne und mit Additivdosierung untermauert werden. Die Abbildung 3-30 zeigt die Bett- und Freeboardtemperaturen im Zusammenhang mit Brennstoff- und Additivdurchsatz. Der linke Teil des Betriebsdiagramms zeigt den Verbrennungsprozess ohne Löschkalkdotierung (Abbildung 3-30: schwarzer Graph). Die Freeboardtemperatur übersteigt zügig die Wirbelbetttemperatur trotz Gegensteuerns durch Verringerung des Brennstoffdurchsatzes. Grund hierfür sind unvollständig verbrannte Brennstoffkomponenten, die vermehrt in das Freeboard gelangen.

Die Oxidation dieser Komponenten im Freeboard führt hier zur Wärmefreisetzung und Temperaturerhöhung. Das Temperaturprofil zeigt, dass die Verbrennungsreaktion aus dem Wirbelbett herauswandert (Abbildung 3-30: Punkt A). Grund hierfür ist die geringe Wirbelbetttemperatur (hier: Untersuchungsgegenstand!), die für eine verkleinerte Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennungsreaktionen (insbesondere der Kohlenstoffoxidation, s. Abschnitt 2.3.5) verantwortlich ist.

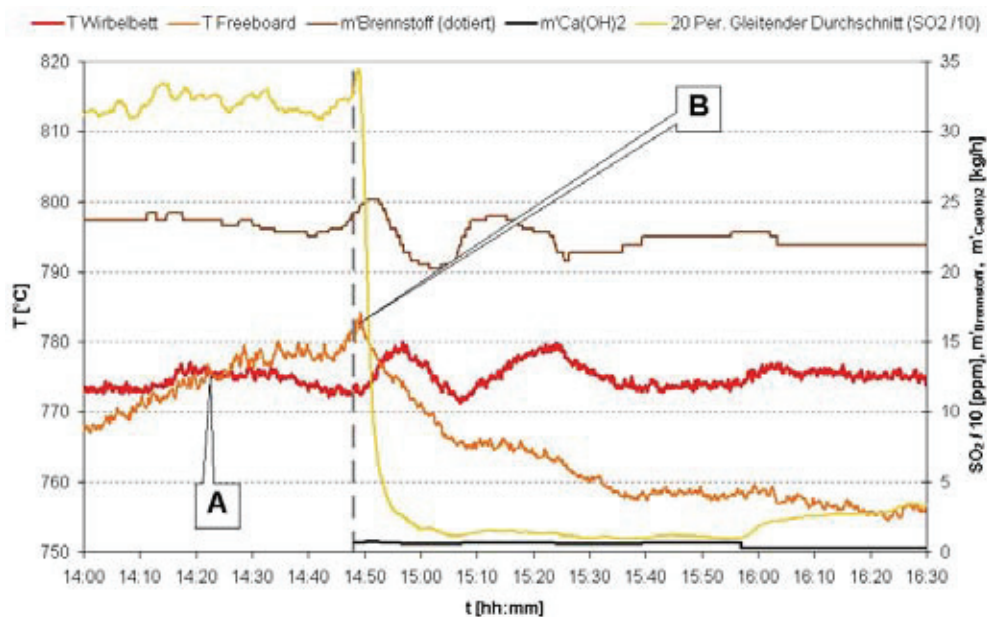


Abbildung 3-30: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Dosierung und Temperaturprofil der SWSF bei der Rohglyzerinverbrennung

Die Verweilzeit des Brennstoffes im Wirbelbett ist nicht ausreichend für eine vollständige Oxidation. Die Betttemperatur fällt unter den Sollwert 775 °C. Das Temperaturprofil ändert sich bei Dosierung des mit Löschkalk dotierten Brennstoffes (s. Abbildung: Punkt B). Die katalytische Wirkung des CaO tritt aufgrund der Dosierung in Form einer Suspension sofort ein. Das Freeboard kühlt aus, da aufgrund der die Reaktion beschleunigenden Wirkung des CaO der Brennstoff nun wieder im Wirbelbett umgesetzt wird. Nach Wiedererreichen der Wirbelbettsolltemperatur ($T_{\text{Bett}} = 775 \text{ °C}$ ab 16:00 Uhr) zeigt sich: die Freeboardtemperatur ist ca. 20 K, der Brennstoffdurchsatz ist ca. 3 % kleiner als vor Brennstoffdotierung. Mit Additiv ist weniger Brennstoff notwendig, um das Wirbelbett auf Temperatur zu halten, da die katalysierende Wirkung des CaO die Verluste ins Freeboard verkleinert.

Das Additivverfahren unterstützt also das Betriebsziel, bei niedrigen Verbrennungstemperaturen die Verbrennungsreaktion im Wirbelbett zu forcieren, und das Temperaturprofil der Feuerung zu kontrollieren.

Die katalytische, reaktionsbeschleunigende Wirkung von Kalziumoxid ist bekannt. Eine verfahrensverwandte Anwendung von CaO und auch MgO findet sich bei der katalytischen Verbrennung von abgeschiedenen Rußpartikeln auf Rußpartikelfiltern im abgekühlten Abgas von Verbrennungsmotoren. Hier kann CaO als Katalysatormaterial durch die Beschleunigung der Oxidationsreaktionen bei der Rußverbrennung und durch Temperaturbeständigkeit punkten.

3.4.4 Wärmeenergiebilanz für das Trockenadditivverfahren

Die Menge Kalkstein kann, abhängig vom Schwefelanteil im Brennstoff und dem geforderten Grenzwert, Größen von ca. 100 g/kg Brennstoff annehmen. Nachfolgend wird die Wärmeenergiebilanz des AV bestimmt, um den Einfluss auf den Wärmehaushalt der Verbrennung zu

untersuchen. Dazu wird die Schadstoffeinbindung mit CaCO_3 in folgende Schritte unterteilt: Erwärmung auf $700\text{ }^\circ\text{C}$, vollständige Kalzinierung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, Erwärmung der Reaktionsprodukte CaO und CO_2 auf Verbrennungstemperatur ($850\text{ }^\circ\text{C}$), Sulfidbildung entsprechend des Wirkungsgrades des AV (hier: $\eta_{\text{AV}}(\text{Ca} : \text{S}) = 99,7\%$) und der Additivausnutzung ($1/(\text{Ca} : \text{S})$) sowie vollständige Sulfatbildung. Die Wärmen werden durch ihr Vorzeichen auf den Kalkstein bezogen (zugeführte Energie: positives Vorzeichen). Die mittlere, spezifische Wärmekapazität, die Standardbildungsenthalpie und -entropie wird BARROW [5] entnommen. Als Bezugsgröße ist Mol CaCO_3 gewählt um die Übersichtlichkeit der Rechnung zu wahren. Zur Berechnung der freien molaren GIBBS'schen Reaktionsenthalpie (s. Gleichung 3-22) wird an dieser Stelle verzichtet.

$$\Delta g_R = \Delta h_R - T \cdot \Delta s_R$$

Gleichung 3-22: Bestimmung der freien, molaren Gibbs'schen Reaktionsenthalpie mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

q_1 : Erwärmung des CaCO_3 auf $700\text{ }^\circ\text{C}$

$$q_1 = c \cdot \Delta T = 0,0819 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kmol CaCO}_3} \cdot (700\text{ }^\circ\text{C} - 20\text{ }^\circ\text{C}) = 55,71 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaCO}_3}$$

Gleichung 3-23: Erwärmung des CaCO_3

q_2 : Kalzinierung des CaCO_3 bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalzinierungsgrad: 100% bzw. $\eta_{\text{Kalz.}} = 1$

$$\Delta g_R (\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2) = 177,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaO}} - 973\text{ }^\circ\text{C} \cdot 0,16 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol CaO}} = 23,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaO}}$$

$$q_2 = \Delta g_R \cdot \eta_{\text{Kalz.}} = 23,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaO}} \cdot 1 \frac{\text{mol CaO}}{\text{mol CaCO}_3} = 23,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaCO}_3}$$

Gleichung 3-24: Reaktionsenthalpie der Kalzinierung von CaCO_3

q_3 : Erwärmung der Reaktionsprodukte CaO und CO_2 auf $850\text{ }^\circ\text{C}$

$$\text{CaO: } q_{3.1} = \eta_{\text{Kalz.}} \cdot c \cdot \Delta T = 1 \frac{\text{mol CaO}}{\text{mol CaCO}_3} \cdot 0,0517 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol CaO}} \cdot (850\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C})$$

$$q_{3.1} = 7,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaCO}_3}$$

$$\text{CO}_2 : q_{3.2} = \eta_{\text{Kalz.}} \cdot c_{\text{mp}} \cdot \Delta T = 1 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol CaCO}_3} \cdot 0,0475 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2} \cdot (850\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C})$$

$$q_{3.2} = 7,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaCO}_3}$$

Gleichung 3-25: Erwärmung der Kalzinierungsprodukte CaO und CO_2

q_4 : Neutralisation des SO_2 zu Sulfid bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ (Wirkungsgrad des AV = 99,7 % bzw. $\eta_{\text{AV}} = 0,997$ % bei $\text{Ca/S} = \text{CaO/SO}_2 = 3$ bzw. Additivausnutzungsgrad $1/(\text{CaO/SO}_2) = 0,33$)

$$\Delta g_R(\text{CaO} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{CaSO}_3) = -226,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaSO}_3} - 1123 \text{ °C} \cdot -0,18 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol CaSO}_3}$$

$$\Delta g_R = -49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaSO}_3}$$

$$q_4 = \Delta g_R \cdot \eta_{AV} \cdot \frac{1}{\text{CaO}/\text{SO}_2} \cdot \eta_{\text{Kalz.}}$$

$$q_4 = -49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaSO}_3} \cdot 0,997 \frac{\text{mol CaSO}_3}{\text{mol SO}_2} \cdot 0,33 \frac{\text{mol SO}_2}{\text{mol CaO}} \cdot 1 \frac{\text{mol CaO}}{\text{mol CaCO}_3}$$

$$q_4 = -7,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaCO}_3}$$

Gleichung 3-26: Wärmeenergie der Sulfitbildung

q_5 : Sulfatierung des Sulfits durch O_2 bei 850 °C (100%ige Sulfatierung: $\eta_{\text{Sulfat.}} = 1$)

$$\Delta g_R(\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CaSO}_4) = -267,46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaSO}_4} - 1123 \text{ °C} \cdot -0,06 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol CaSO}_4}$$

$$\Delta g_R = -174,94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaSO}_4}$$

$$q_5 = \Delta g_R \cdot \eta_{\text{Sulfat.}} \cdot \eta_{AV} \cdot \frac{1}{\text{CaO}/\text{SO}_2} \cdot \eta_{\text{Kalz.}}$$

$$q_5 = -174,94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaSO}_4} \cdot 1 \frac{\text{mol CaSO}_4}{\text{mol CaSO}_3} \cdot 0,997 \frac{\text{CaSO}_3}{\text{SO}_2} \cdot 0,33 \frac{\text{mol SO}_2}{\text{mol CaO}} \cdot 1 \frac{\text{mol CaO}}{\text{mol CaCO}_3}$$

$$q_5 = -58,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaCO}_3}$$

Gleichung 3-27: Wärmeenergie der Sulfatbildung

q_{AV} : ist spezifische erforderliche Wärmeenergie für das AV

$$q_{AV} \left(\frac{\text{Ca}}{\text{S}} = 3 \right) = q_1 + q_2 + q_{3,1} + q_{3,2} + q_4 + q_5$$

$$q_{AV} \left(\frac{\text{Ca}}{\text{S}} = 3 \right) = 19,47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CaCO}_3} \text{ bzw. } 194,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CaCO}_3}$$

Gleichung 3-28: Summe der Wärmeenergien für das AV am Beispiel CaCO_3 mit $\text{Ca/S} = 3$

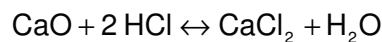
Die erforderliche, spezifische Wärmemenge für das AV bei 850 °C, $\text{Ca/S} = 3$ und $\eta_{AV} = 99,7 \%$ weist für eine beispielhafte Feuerung von 1 MW und einem Brennstoff mit den Eigenschaften: $H_u = 17 \text{ MJ/kg}$; Schwefelanteil = 1 %; Kalksteinmenge 1,93 kg/h bei $\text{Ca/S} = 3$ eine Brennstoffleistung von 1,04 kW (0,1% der Feuerungsleistung) aus, die zusätzlich für das AV bereitgestellt werden muss.

Das AV kann bei kleinen Stöchiometriefaktoren als annähernd neutral in Bezug auf die Wärmebilanz einer Feuerung bezeichnet werden. Dies zeigen auch die Tests, bei denen nach Kompensation des Eintragsschockes durch den Kalkstein die Brennstoffleistung wieder auf

Ausgangsniveau zurückgeregelt werden kann. Die freiwerdenden Oxidationswärmen des AV kompensieren die notwendige Energie zum Aufwärmen und Kalzinieren des Kalksteins. Bei großen Stöchiometriefaktoren vergrößert sich der Wärmebedarf aus dem Überhang der endothermen Reaktionsschritte (Erwärmung, Kalzinierung).

3.5 Testreihe zur Minderung von Chlorwasserstoff in der SWSF

Das AV bindet abhängig von ihren chemischen Eigenschaften auch andere saure Schadgase, wie z. B. HCl und HF. Die Einbindung von Chlor (s. Gleichung 3-29) ist insbesondere bei der Verbrennung von Abfällen z. B. Ersatzbrennstoff (Chloranteil im Brennstoff ca. 1 % und höher) nach der 17. BImSchV von Interesse. Nachfolgend wird eine Testreihe zur Einbindung von Chlor durch das AV in der SWSF vorgestellt. Die Ergebnisse führen zur Idee der Erweiterung des Additivverfahrens zu einem zweistufigen Absorptionsverfahren. Durch praktische Tests soll das Potential der Idee aufgezeigt werden.



Gleichung 3-29: HCl-Einbindung mit dem Additivverfahren

3.5.1 Chloreinbindung mit dem AV in der SWSF

Zur Untersuchung der Chloreinbindung wird die SWSF mit Erdgas befeuert. Als Chlorquelle wird Hart-PVC (auch PVC-U, Chloranteil: 51,4 %, Bezug: handelsübliches Kanalgrundrohr) als Schreddergut mit Bettmaterial vermischt und mit der Festbrennstoffschnecke in die Feuerung gefördert (Abbildung 3-31). Als zweite Brennstoffvariante wird die SWSF mit Rapsextraktionsschrot befeuert, der mit PVC-U-Schreddergut dotiert ist. Für das AV wird Marmorsplitt, über den für dieses Additiv bewährten Weg *Förderung auf das Wirbelbett*, dosiert.



Abbildung 3-31: links: KG-Rohr-Schreddergut (PVC-U als Chlorquelle), rechts: gemischt mit Bettmaterial

Aufgrund der manuellen HCl-Bestimmung (s. Abschnitt 3.1) werden die Tests hinsichtlich der Zielgröße Chlorwasserstoffkonzentration im Rauchgas „blind“ durchgeführt. Die Rückrechnung der Chloridkonzentration der Waschlösung auf das gewaschene Rauchgasvolumen ergibt

einen Mittelwert der Chlor- bzw. HCl-Konzentration im Rauchgas für die Dauer der Rauchgaswäsche (ca. 30 min). Das Ergebnis unterliegt also durch das Messverfahren einer gewissen Ungenauigkeit, die bei der Bewertung berücksichtigt werden muss.

Die Abbildung zeigt die Kennlinie der Chlorminderung bei 857 °C (geforderte Mindesttemperatur einer Abfallverbrennung lt. 17. BImSchV: 850 °C). Aufgrund der Stöchiometrie der HCl-Einbindung (s. Gleichung 3-29) wird das molare Additiv-Schadstoffverhältnis in der Form $\text{Ca}/0,5\text{Cl}$ angegeben. Der Anteil des simultan verbrauchten Additivs für die Schwefeleinbindung wird zur Darstellung der Chloreinbindung subtrahiert. Das bedeutet, dass theoretisch der Additivüberschuss aus Schwefeleinbindung für die Chloreinbindung zur Verfügung steht. Praktisch ist nur der gemeinsame Stöchiometriefaktor $\text{Ca}(\text{S}+0,5\text{Cl})$ von Interesse.

$$\frac{\text{Ca}}{0,5 \text{ Cl}} = \frac{\dot{n}_{\text{CaCO}_3}}{0,5 \dot{n}_{\text{HCl}}} = \frac{\dot{n}_{\text{CaCO}_3, \text{Gesamt}}}{(\dot{n}_{\text{SO}_2} + 0,5 \dot{n}_{\text{HCl}})} - \frac{\dot{n}_{\text{CaSO}_4}}{\dot{n}_{\text{SO}_2}}$$

Gleichung 3-30: Bestimmung des molaren Stöchiometriefaktors bei simultaner Schwefel- und Chloreinbindung

Die Kennlinien zeigen, dass bei Verbrennung ohne das AV ($\text{Ca}/0,5\text{Cl} = 0$) nicht 100 % des Chlors wieder gefunden werden kann bzw. es schon zu einer Minderung des HCl-Gases kommt.

Die örtlichen Gegebenheiten der SWSF und die Testkonzepte ermöglichen die Nutzung von zwei Probenahmestutzen (nach Zyklon und nach WÜ 2, s. Abbildung 2.4) für die Rauchgasprobenahme zur manuellen HCl-Bestimmung. Aufgrund der Reaktion des Chlorwasserstoffes mit abgelagerten, kalkreichen Stäuben vorheriger Tests im Rauchgaskanal, im Zyklon und den in Wärmeübertragern vor dem Probestutzen wird ein Teil des Chlors auch ohne zuge-schaltete Additivdosierung eingebunden.

Deshalb zeigt die Abbildung 3-32 5,9 % und 14,3 % HCl-Einbindung ohne AV ($\text{Ca}/0,5\text{Cl} = 0$). Nach Subtraktion dieser Nullwerte zeigt das rechte Diagramm in der Abbildung die korrigierte Verfahrenskennlinie für die HCl-Minderung ohne die HCl-Einbindung in der Peripherie der SWSF vor den Probenahmestutzen. Die Messwerte weisen eine Grenze der Einbindung bei 58,3 % aus. Die Abflachung der Messwerte bei höheren molaren Verhältnissen ist der Ungenauigkeit der Messmethode und dem quasistationären Zustand der Einbindung im Testbetrieb zuzuschreiben.

Bei einer unbeeinflussten Konzentration von $\text{HCl} = 1222 \text{ mg/m}^3(\text{N})$ im Testbetrieb (entspricht einem Chloranteil im Brennstoff von ca. 1,5 %) kann mit dem AV der Grenzwert der 17. BImSchV ($\text{TMW} = 10 \text{ mg/m}^3(\text{N})$) aufgrund der Einbindungsgrenze nicht erreicht werden. Bei geringen HCl-Konzentrationen (30... 50 $\text{mg/m}^3(\text{N})$) einer Biomasseverbrennung und dem entsprechenden Grenzwert (TA Luft 2002: $\text{TMW} = 30 \text{ mg/m}^3(\text{N})$) kann das AV, z. B. in Form einer Kalkbeimischung zum Brennstoff, durchaus das Mittel der Wahl sein.

Die geringe HCl-Einbindung ist dem exothermen Charakter der Einbindungsreaktion geschuldet und wird durch die angesprochene Kinetik heterogener Reaktionen zusätzlich gehemmt. Thermodynamisch ungünstig ist außerdem die negative Reaktionsentropie (Reaktion mit Volumenreduktion der Gasphase). Das heißt: die HCl-Einbindung in der Feuerung (Wirbelbett +

Freeboard) ist bei einer Verbrennungstemperaturen von 857 °C und 751 ppm Rohgaskonzentration aus thermodynamischen Gründen auf ca. 60 % limitiert.

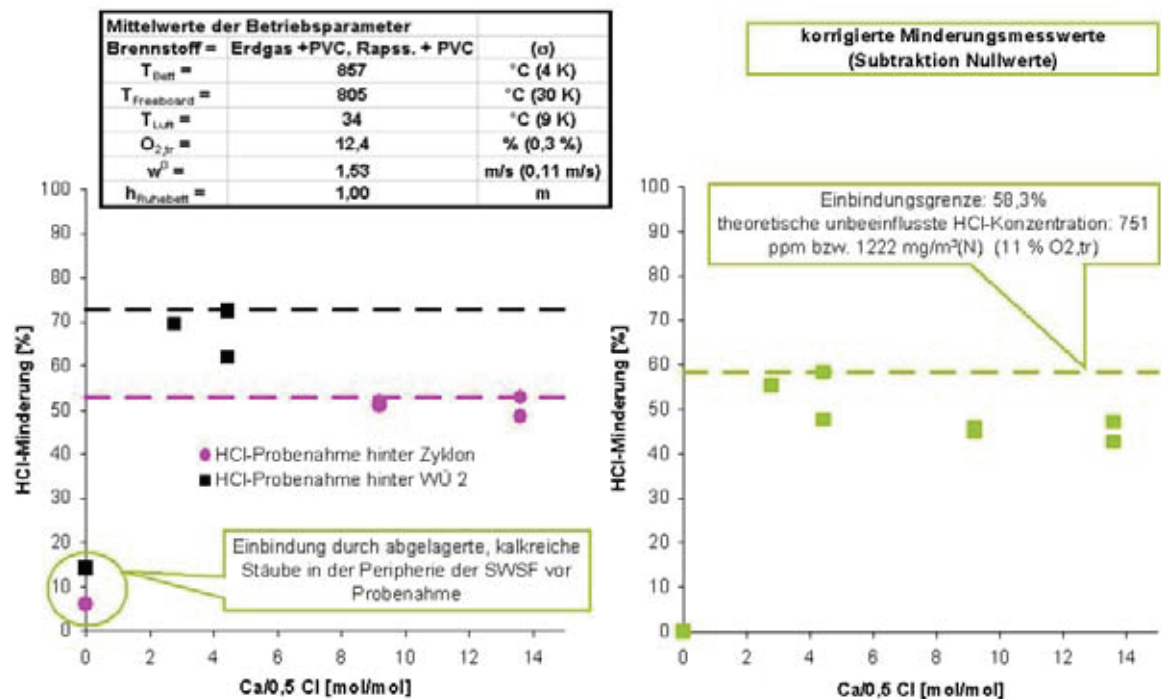


Abbildung 3-32: *links*: HCl-Einbindung mit dem AV mit verschiedenen Probenahmestellen, *rechts*: HCl-Einbindung durch AV korrigiert (Subtraktion der Minderungseffekte durch Additivstäube in Zyklon, Rauchgaskanal und Wärmeübertragern)

Die Abbildung 3-33 zeigt die theoretische Gleichgewichtskonzentration von HCl über CaCl₂ bei verschiedenen Temperaturen und vorausgesetzter stöchiometrischer Mischung. Mit sinkender Temperatur fällt der HCl-Partialdruck. Bei 450 °C entspricht der Partialdruck theoretisch dem Grenzwert der 17. BImSchV (TMW 17 ppm) (ohne Berücksichtigung der Reaktionskinetik).

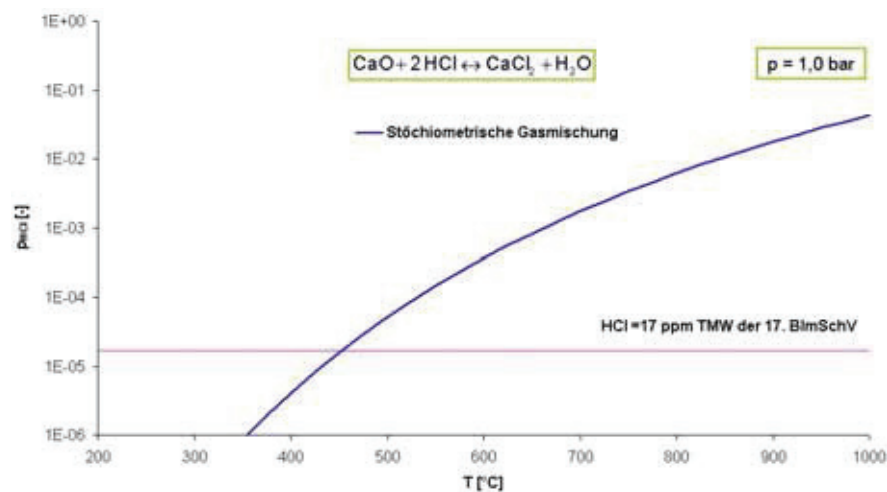


Abbildung 3-33: Theoretischer HCl-Partialdruck über Kalziumchlorid bei stöchiometrischer Gasmischung

Die höhere HCl-Einbindung bei kleineren Temperaturen zeigt die Abbildung 3-34, wobei eine deutliche Verkleinerung des Reaktionsumsatzes oberhalb von 450 °C zu erkennen ist.

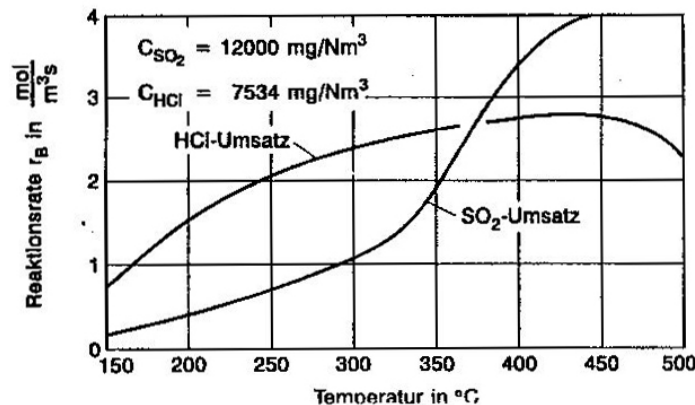


Abbildung 3-34: Reaktionsumsatz von SO₂ und HCl mit CaO [34]

HCl (auch HF ... etc.) kann deshalb gut mit dem Verfahren der (Trocken-) Sprühabsorption bei geringen Rauchgastemperaturen (< 250 °C, s. Abschnitt 2.5.4) begrenzt werden.

Der Reaktionsumsatz von SO₂ mit CaO sinkt bei kleineren Temperaturen, deshalb kommen bei trockenen Verfahren zur SO₂-Minderung meist technisch aufbereitete Sorbentien mit großer wirksamer Oberfläche und Porenraum zum Einsatz. Die effizienteren, nassen Verfahren, wie die Rauchgaswäsche, sind für kleine Feuerungsanlagen aufgrund des technologischen Aufwandes nicht interessant.

3.5.2 Testreihe mit einer zweiten Absorptionsstufe

Die Bestimmung der theoretischen Additivzusammensetzung nach der Brennkammer der SWSF aus dem Additivdurchsatz und den Schadstoffumsätzen von SO₂ und HCl untermauern diese Schlussfolgerung. Die Abbildung 3-35 zeigt, dass 75 % ($\text{Ca}/(\text{S}+0,5\text{Cl})=5,4$) des Additivs zwar aufgeschlossen zur Verfügung steht, aus thermodynamischen Gründen aber nicht für die Chlorneutralisation genutzt werden kann. Aus dieser Beobachtung entstand die Idee, das nicht genutzte, abgeschiedene Additiv ein zweites Mal (2. Stufe) zur Minderung von Chlor mit *abgekühltem* Rauchgas in Kontakt zu bringen.

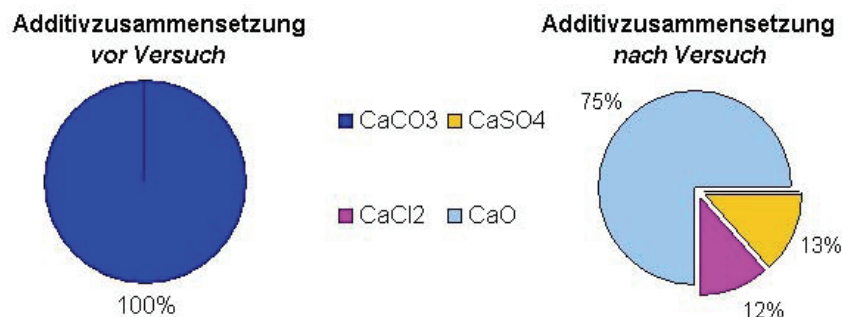


Abbildung 3-35: Theoretische Zusammensetzung des Additivs vor und nach Test (Zusammensetzung nach gemessenen Schadgasumsätzen bei $\text{Ca}/(\text{S}+0,5\text{Cl}) = 5,4$; Annahme: 100 %ige Kalzinierung des Kalksteins)

Dazu wird das Probenahmesystem zur manuellen HCl-Messung modifiziert und durch einen mit Zyklonstaub präparierten Glasfaserfilter erweitert. Abbildung 3-36 zeigt den Testaufbau. Zur Verhinderung von Kondensation werden Filterhülse und Probenahmeleitungen elektrisch beheizt. Zur Betriebsüberwachung der Absaugung und zur Volumenerfassung sind Druck-, Temperatur- und Volumenmessgeräte installiert.

Die Messung der Chlorkonzentration erfolgt nach VDI (s. Anhang B) aus der Waschlösung der 1. Fritte, die 2. Fritte dient dem Schutz der Vakuumpumpe. Als Probenahmestutzen dient ein Zugang hinter dem 2. WÜ.

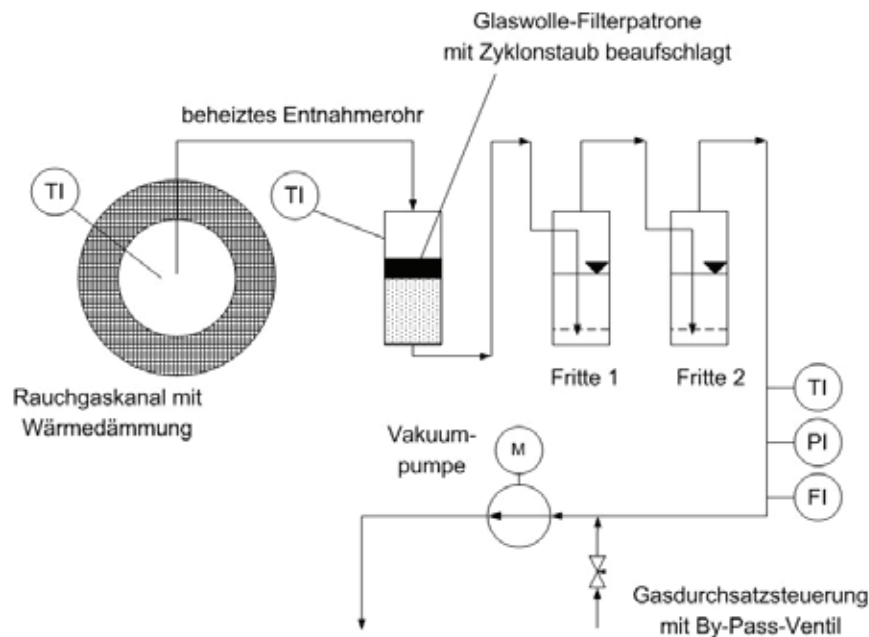


Abbildung 3-36: Testaufbau zur HCl-Minderung durch Trockenabsorption (2. Stufe des zweistufigen Trocken-Absorptionsverfahrens zur HCl-Minderung)

Die doppelte Nutzung des Additivs (Kalkstein) umfasst: die Additivdosierung mit einem gewählten molaren Faktor im Hauptprozess (Wirbelbett); anschließend wird bei konstanten Verbrennungsparametern die Filterpatrone mit dem additivreichen Zyklonstaub des vorherigen Testbetriebpunktes dotiert und mit abgekühltem Rauchgas beaufschlagt (Batchbetrieb). Der Testaufbau entspricht den Gegebenheiten eines Gewebefilters mit Filterkuchen. Die Rauchgasabkühlung erfolgt durch den Verlustwärmestrom über die Rohroberfläche der Probenahmeleitung. Die Abbildung 3-37 zeigt Fotos des Testaufbaus.

Bei der Durchführung gilt es, das Verhältnis von Additiv zu Emission aus dem Hauptprozess in der nachgeschalteten 2. Stufe konstant zu halten, um eine Kreislaufführung der Stäube zu demonstrieren. Realisiert wird dies durch die Wahrung der spezifischen Zyklonstaubmenge (Verhältnis aus Massenstrom abgeschiedenen Zyklonstaubes und Rauchgasvolumenstrom, s. Gleichung 3-31).

$$m_{\text{ZStaub}}^* = \frac{\dot{m}_{\text{ZStaub}}}{\dot{V}_{\text{Rg,tr}}} \Bigg|_{1.\text{Stufe} - \text{Hauptprozess}} = \frac{m_{\text{ZStaub}}}{V_{\text{Rg,tr}}} \Bigg|_{2.\text{Stufe} - \text{Schütttschichtfilter}$$

Gleichung 3-31: Spezifische Zyklonstaubmenge als Konstante der zweistufigen Chlorminderung



Abbildung 3-37: Fotos zum Testaufbau der 2. Stufe zur HCl-Minderung (v.l.n.r.): Filterkopf mit Anschlüssen, Filterhülsen und Glaswolle; Fritten zur HCl-Absorption; Balgenzähler zur Volumenerfassung

Zyklonstaubmengen im Bereich 1 - 2 g werden mit einem Rauchgasvolumenstrom von ca. 0,8 - 1,2 m³/h entsprechend der spezifischen Zyklonstaubmenge und des Druckverlustes am Filter für ca. 0,5... 1,5 h beaufschlagt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Stäube, die nicht im Zyklon abgeschieden sind, durch die Strömungsführung im anschließenden Rauchgaskanal nicht abgeschieden werden und durch die anschließende Absaugung und Filterung der Rauchgaswäsche (2. Stufe der HCl-Minderung) vollständig erfasst werden.

Als Brennstoff kommt Rapsschrot in der Mischung mit PVC-U-Schreddergut zum Einsatz. Die HCl-Minderung der zweiten Stufe im Vergleich zur 1. Stufe (AV) zeigt Abbildung 3-38. Mit einem molaren Faktor von $Ca : 0,5Cl = 3,8$ (bzw. $Ca : (S+0,5Cl) = 5$) kann laut Verfahrenskennlinie eine 99,79 %ige Einbindung von HCl erreicht werden.

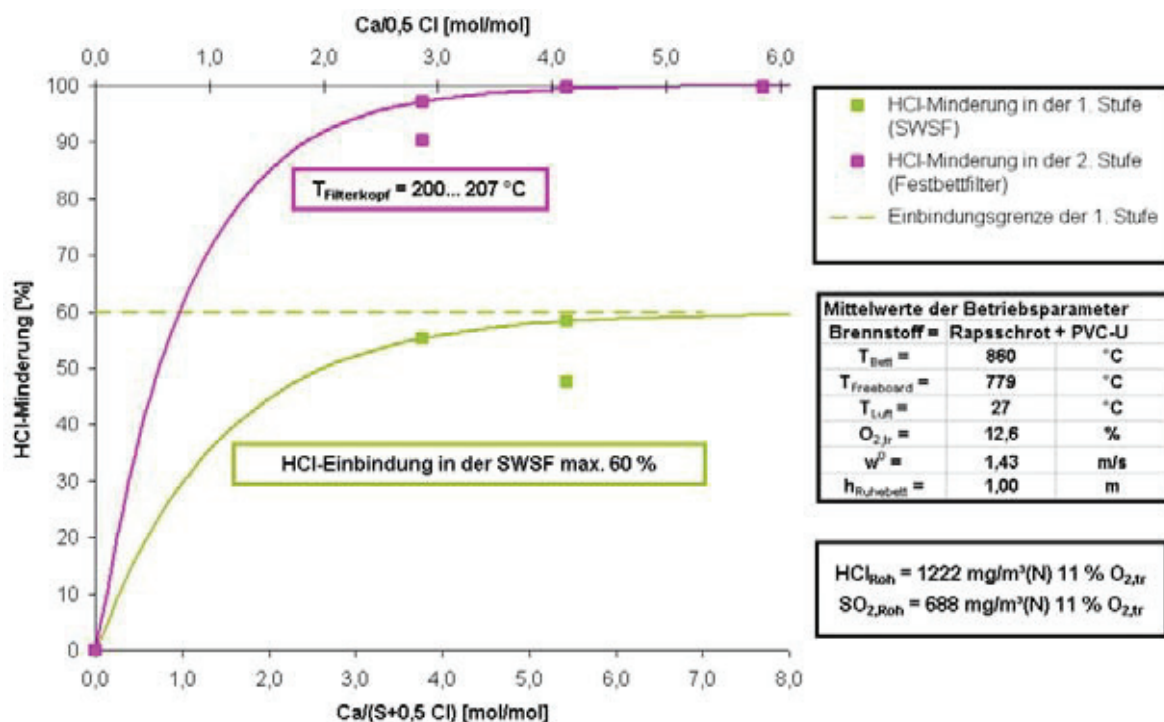


Abbildung 3-38: HCl-Minderung mit zweistufigem Absorptionsverfahren (1.Stufe = AV; 2. Stufe: Glasfaserfilter mit additivreichem Zyklonstaub)

Das unbeeinflusste HCl-Niveau von 1222 mg/m³(N) kann also unter den Grenzwert der 17. BlmSchV (10 mg/m³(N)) reduziert werden. Sehr wahrscheinlich kann der Grenzwert auch mit kleineren molaren Faktoren im Bereich $Ca : (S+0,5Cl) = 1,5... 3$ erreicht werden. Besonders die folgenden Umstände führen zu einer Unterbewertung der Minderungsgrade:

- Verlust von additivreichem Feinstaub als Absorbens der Filterschicht der 2. Stufe aufgrund der nicht-isokinetischen Rauchgasprobenahme
- Gasgeschwindigkeit und -verweilzeit im Filterkuchen
- unregelmäßig ausgebildeter Filterkuchen

Zur Erstellung einer Chlorbilanz werden folgende Bilanzglieder bestimmt: *Chlor im Rauchgas* (Messung: manuelle HCl-Messung), *Chlor im Zyklonstaub* und *Chlor im Filterstaub* (Messung: Chloridanalysen der Zyklonasche) und dem Rest zum Chlorinput durch PVC-Dotierung (100 %) angegeben als *Chlor in Feinstäuben*, die nicht durch die nicht-isokinetische Rauchgasprobenahme für die Chlormessung bzw. die 2. Stufe des TAV erfasst werden können. Bei dem letzten Bilanzglied, *Chlor in Feinstäuben*, sind zusätzlich die gasförmigen und staubförmigen Verluste durch Abscheidung und Reaktion im Bereich der Wärmeübertrager zu nennen. Die Bilanzglieder werden aus den Konzentrationen und den erfassten Massen- und Volumendurchsätzen berechnet. Die Abbildung 3-39 zeigt beispielhaft die Verteilung des Chlors im zweistufigen Absorptionsverfahren. Die Bilanzglieder der Chlorbilanz sind nicht wie in Abbildung 3-32 und Abbildung 3-38 um die Nullwerte (Einbindung in der Peripherie) korrigiert.

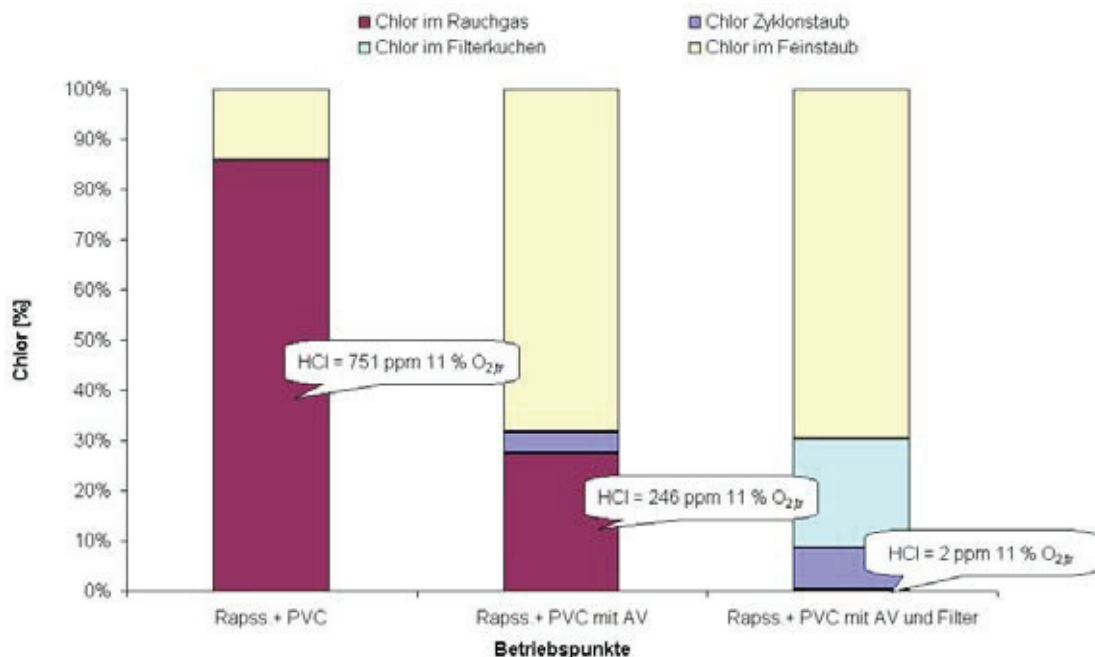


Abbildung 3-39: Chlorbilanz im zweistufigen Trocken-Absorptionsverfahren (Betriebsparameter s. Abbildung 3-38)

Sichtbar verringert sich die Konzentration gasförmigen Chlors bei Dosierung von Kalkstein im AV. Das Diagramm macht die große Bedeutung des Feinstaubes bei der Einbindung deutlich. Bei der Chloreinbindung mit dem AV ohne staubbeaufschlagten Filter (Betriebspunkt: *Rapss. (= Rapsschrot) + PVC mit AV*) wird durch die mitgeführten Feinstäube 68 % des Chlors

neutralisiert. Auf die Grobstäube im Zyklon entfallen ca. 4 %. Bei einer Feststoffverbrennung kann ein Staubabscheidegrad von ca. 60 % angenommen werden. Diese Zahlen zeigen, dass die mengenmäßig kleinere Feinstaubfracht den größeren Anteil an der Einbindung von Chlor hat. Die Einbindung reicht nicht zur Einhaltung des 17-ppm-Grenzwertes der 17. BImSchV. Durch die Beaufschlagung des Staubfilters mit den aus der 1. Stufe gewonnenen (additivreichen) Feuerungsstäuben kann die 17. BImSchV hinsichtlich der Chloremission erfüllt werden und zusätzlich 22 % des Chlorinputs neutralisiert werden (Betriebspunkt: *Rapss. + PVC mit AV und Filter*).

Aufgrund der Bedeutung der Feinstäube für die Schadstoffgaseinbindung und die Erstellung einer Bilanz, sollte die indirekte Berechnung (Bilanzrest) durch eine isokinetische Langzeiterfassung sowie anschließende Analyse ersetzt werden.

3.5.3 Schwefel- und Chloreinbindung bei verknapptem Additivangebot

Da die Schadgase SO_2 und HCl im AV beide mit Branntkalk eine Verbindung eingehen, stellt sich die Frage nach ihrem Konkurrenzverhältnis bei verknapptem Additivangebot. Die Kenntnis von HT-Korrosionstyp *Sulfatierung von Chloriden* (s. Abschnitt 2.6) weist darauf hin, dass SO_2 Chlor aus seinen Salzen verdrängen kann.

In einem Test zur Chloreinbindung mit dem AV wird zur Überprüfung dieses Sachverhaltes bei quasistationärer Chloreinbindung (Brennstoff: Erdgas und PVC-U-Schreddergut) Schwefel in das Wirbelbett dosiert. Die Chlorbilanzierung der Betriebspunkte im Test zeigt die Reaktion auf dieses Ereignis (Abbildung 3-40).

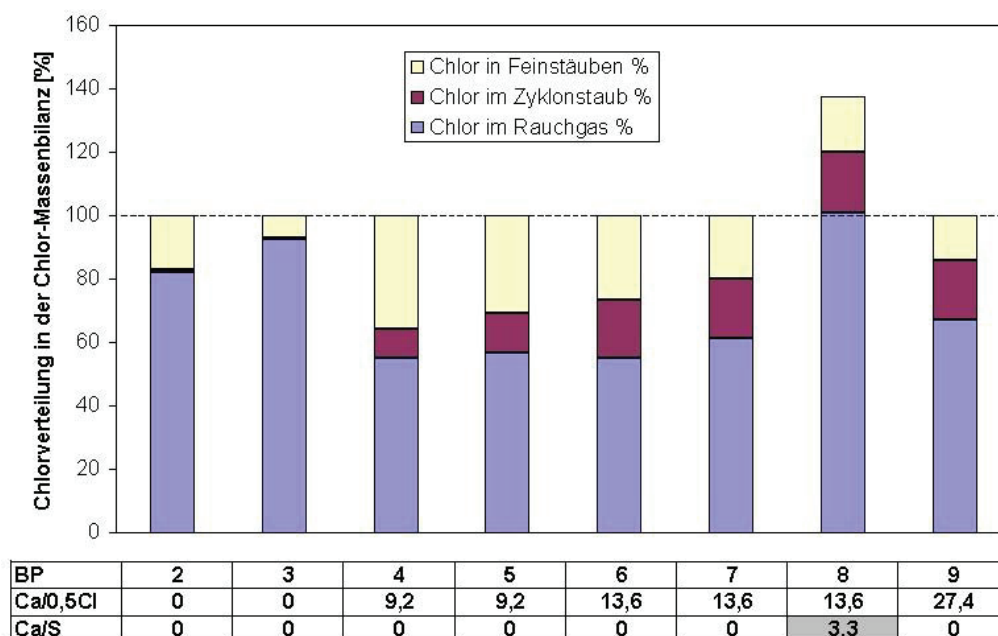
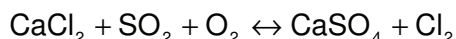


Abbildung 3-40: Bilanzierung des Chlors zur Darstellung (Bilanzglied Feinstäube umfasst auch die Chloreinbindung durch Staubablagerungen in der Peripherie der SWSF)

Gut zu erkennen ist das Überschreiten des Chlorinputs bei Schwefeldosierung (Abbildung 3-40, BP 8). Die Schwefeldosierung hat die im Wirbelbett vorhandenen Chloride (CaCl_2) teil-

weise sulfatiert und führt damit zu einem Bilanzergebnis, das größer ist als der Chlorinput. Der Feinstaubanteil für diesen Betriebspunkt wird linear interpoliert, da hier der Chlorinput nicht als Bezugsgröße herangezogen werden kann und der stetig abnehmende Anteil des Chlors in Feinstäuben während der Additivdosierung einen fallenden Trend aufweist.

Die Konkurrenzsituation um das Additiv fällt zugunsten des Schwefels aus. Gleichung 3-32 zeigt eine mögliche Darstellung des Reaktionssystems. Das entstehende Chlorgas (Cl_2) wird über das DEACON-Gleichgewicht (s. Gleichung 2-7) aus dem Reaktionssystem entfernt und verschiebt das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte.



Gleichung 3-32: „Konkurrenzreaktion“ bei verknapptem Kalkstein im AV

Die Verdrängung des Chlors aus seinen Salzen durch SO_2 wird im ChlorOut®-Verfahren zur Senkung des HT-Korrosionspotentials des Rauchgases ausgenutzt (s. Abschnitt 2.6). Bei der Anwendung des AV zur Direktentschwefelung und Chlorminderung im Wirbelbett ist dieser Effekt unerwünscht, da er zu einer erhöhten Chloremission führt. Untersuchungen zur HT-Korrosion bei Einsatz des AV bzw. des zweistufigen Trocken-Absorptionsverfahrens (Definition folgt!) werden in Abschnitt 3.6 vorgestellt.

3.5.4 Zweistufiges Trocken-Absorptionsverfahren

Für die Chlorminderung bei Brennstoffen mit hohen Chlorfrachten (z. B. EBS) ist eine Minderung mit dem AV im Hauptprozess - also im Wirbelbett der SWSF - nicht ausreichend, um den Grenzwert einer Abfallverbrennung einzuhalten. Die durchgeführten Tests zur Chlorminderung zeigen die Möglichkeit eines zweistufigen Absorptionsverfahrens ohne Regeneration des Absorbens zur Minderung saurer Schadgase (besonders SO_2 , HCl) bei zwei verschiedenen Temperaturniveaus auf.

Die 1. Stufe entspricht dem konventionellen Additivverfahren. Das kalkstämmige Additiv wird im Wirbelbett für die Einbindungsreaktion aufbereitet (kalziniert) und kann aufgrund der mäßigen Verbrennungstemperaturen in der SWSF (in der 1. Stufe) 100 % des SO_2 und ca. 60 % des HCl einbinden. Nach pneumatischem Abtransport mit dem Rauchgas über das Freeboard der Feuerung wird der Staub nochmals verwendet. Dieser Staub besitzt, je nach Wahl des molaren Stöchiometriefaktors, in der 1. Stufe einen variablen Anteil an Additivstaub. Er ist kalziniert, flugfähig und aufgrund der überstöchiometrischen Anwendung nicht vollständig umgesetzt (sulfatiert/chloriert).

Die 2. Stufe umfasst die Einbindung von sauren Schadgasen (insb. HCl) durch additivreiche Feuerungsstäube im abgekühlten Rauchgas *nach* Wärmeauskopplung *vor* einem Gewebefilter. Der nachgeschaltete Gewebefilter hält als Sorptionsfilter die additivreichen Stäube zurück. Im Filterkuchen findet aufgrund günstiger Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit und Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Staub) eine sehr effiziente Einbindung statt. Dies ist auf die Thermodynamik der Neutralisationsreaktion von HCl an CaO zurückzuführen, deren

Reaktionsumsatz bei geringer Rauchgastemperatur steigt. Durch die Ausnutzung des großteilig unverbrauchten Additivs erhöht sich der Wirkungsgrad des Minderungsverfahrens. Zur Einhaltung der geringen HCl-Konzentrationen entsprechend der 17. BImSchV, bietet sich das Wiedereinbringen abgeschiedener Stäube aus dem Rauchgaszug (Kesselaschen) als Absorbens für ein Trocken-Sprühabsorptionsverfahren (bzw. Flugstromverfahren) an (s. Abschnitt *Integration in gewerbliche Systeme*).

Die SWSF stellt also durch die 1. Stufe des AV selbsttätig ein aufbereitetes, flugfähiges, günstiges Additiv in gewünschter Menge für die 2. Absorptionsstufe her. Das Temperaturniveau der beiden Minderungsstufen (Brennkammer und Sorptionsfilter) kann so an die jeweils optimalen Neutralisationstemperaturen: SO₂ bei höheren und HCl bei niedrigen Temperaturen, angenähert werden (s. Abbildung 3-34).

Da es sich bei beiden Minderungsstufen um Absorption von gasförmigen Schadgas mit trockenem Additiv handelt, wird die Bezeichnung *zweistufiges Trocken-Absorptionsverfahren* (2stufTAV) für dieses Minderungskonzept vorgeschlagen.

3.5.5 Fortführende Untersuchungsgegenstände

In den konventionellen Verfahren der (semi-)trockenen Rauchgasreinigung werden Stöchiometriefaktoren von etwa $\text{Ca}(\text{S}+0,5\text{Cl}) = 2 \dots 3$ mit technisch aufbereiteten Additiven in Form von Waschlösungen, Stäuben oder Granulaten erreicht. Prinzipiell spricht nichts dagegen, diesen Wirkungsgrad auch mit selbst aufbereitetem Additiv nach dem 2stufTAV zu erreichen. Der Einbindungsgrad bei kleineren Stöchiometriefaktoren und die Abhängigkeit der Einbindung von der Höhe der HCl-Rohgaskonzentration sollte in weiteren Untersuchungen aufgezeigt werden.

Die SO₂-Einbindung in der 1. Stufe muss nicht 100%ig - wie im Test zur Chloreinbindung durchgeführt - erfolgen. Prinzipiell kann die Minderung auf beide Absorptionsstufen verteilt sein. Aufgrund der verlängerten Kontaktzeit von Additiv und Rauchgas kann u. U. das notwendige Stöchiometrieverhältnis gesenkt werden. Brennstoffabhängig kann sich auf diesem Wege aber das Korrosionspotential des Rauchgases erhöhen. Bei schwefel- und chlorhaltigen Brennstoffen befinden sich bei einer nicht 100 %igen SO₂-Einbindung durch die 1. Stufe des 2stufTAV die kritischen Verbindungen SO₂ und Chlorid im Rauchgas. Diese Komponenten können auf Konvektionsheizflächen die HT-Korrosion vom Typ *Sulfatierung von Chloriden* auslösen (s. HT-Korrosion, s. Abschnitts 2.6 und 3.6.).

3.5.6 Integration in gewerbliche Systeme

Bei der großtechnischen Realisierung des 2stufTAV gilt es verschiedene Fragen hinsichtlich eines kontinuierlichen, sicheren Betriebs zu klären.

1. Staubabscheidung nach 1. Stufe

Durch die Strömungsführung des Rauchgases wirken Massenkräfte auf die Feuerungsstäube und bewirken eine teilweise Abscheidung der groben Stäube im Rauchgaskanal nach der

Feuerung. Dies geschieht u. a. durch Strömungsumlenkung in Kanalkrümmungen und die Überströmung von Rohrbündel-Wärmeübertragern. Dieser Umstand trägt nicht nur zur Verschlechterung des Wärmeüberganges (Fouling) bei, sondern ist auch ein Grund für Erosion und Korrosion der Werkstoffe. Hinsichtlich der Schadstoffeinbindung geht bei dieser unerwünschten Abscheidung aufgeschlossenes Additiv „verloren“, da aufgrund der Zusammenlagerung als Belag die Partikeloberfläche unzugänglicher für die Schadstoffeinbindung ist. Die Verweilzeiten des Schadgases sind zudem zu klein und das Temperaturniveau ist zu hoch. Hinsichtlich der Schadstoffeinbindung sollte diese Form der Staubabscheidung beim konstruktiven Entwurf der Rauchgaszüge minimiert werden.

Um einen guten Wärmeübergang zu gewährleisten, werden Konvektionsheizflächen in Festbrennstofffeuerungen periodisch durch ein Abreinigungssystem von der Staubschicht befreit. Diese Kesselaschen können am Tiefpunkt des Rauchgaszuges erfasst werden und nach dem Vorbild des durchgeführten Tests zur HCl-Minderung wieder ins abgekühlte Rauchgas vor Gewebefilter eingebracht werden.

Für die heiße Abscheidung von Feuerungsstäuben vor den Konvektionsheizflächen steht prinzipiell auch die im Testaufbau angewendete Fliehkraftabscheidung mit einem Heißgaszyklonabscheider (bzw. Multizyklon) zur Verfügung. Die Anwendung dieses Verfahrens zur Entlastung des Konvektionsteils bzw. der Gewinnung des Staubes für die Dosierung vor Gewebefilter gilt es gegebenenfalls zu überprüfen. Prinzipiell ist diese Variante aufgrund des zusätzlichen Raumbedarfs, zusätzlicher Investitionskosten und erhöhter Betriebskosten durch den hohen Druckverlust als aufwendiger einzuschätzen als die strömungsmechanische Optimierung in Bezug auf den Partikeltransport.

2. Handhabung der Stäube

Bei Fassung, Transport und anschließender Dosierung der Grobstäube in der 2. Stufe des 2stufTAV ist neben den zu bewältigenden Massenströmen die Temperatur der abgeschiedenen Stäube von Interesse. Für den Transport ist ein heißgängiges Fördersystem notwendig. Eine zu hohe Temperatur der Stäube fördert die Gefahr der Zerstörung des nachgeschalteten Gewebefilters. Eine zu starke Auskühlung führt zu Kondensation der Rauchgasfeuchte im Fördergut und damit zu möglichen Verbackungen und Funktionsausfällen der Förderung.

3. Staubdosierung und Staubtransport zum Gewebefilter

Verfahrensbedingt fallen Additivstäube, Brennstoffaschen und Bettabrieb als Mischung im Rauchgas einer SWSF an. Im Vergleich mit der konventionellen Rostfeuerung, bei der ein Teil dieser Stäube als Feuerraumaschen/-schlacken und als Kesselaschen aus dem Prozess entfernt werden, sollen diese Mengen im 2stufTAV aufgrund des Additivanteils im Staub, dem Rauchgas teilweise oder auch vollständig wieder zugeführt werden. Die Dosierung kann z. B. mit einer Zellradschleuse direkt in den Rauchgaskanal vorgenommen werden. Hier kann am Markt vorhandene Technik der Trocken-Sprühabsorptionsverfahren (auch Flugstromverfahren) modifiziert werden. Ein Vorschlag zur konstruktiven Gestaltung einer solchen Dosierstation zeigt Anhang D.

Die erhöhte Staubfracht verlangt eine angepasste Strömungsführung und entsprechende Querschnittsbemessung des Rauchgaskanals nach der Dosierstation, um den pneumatischen

Transport der (Grob-)Stäube sicherzustellen. Hinsichtlich der Vermischung muss auch der Turbulenz der Staub-Gas-Mischung Beachtung geschenkt werden. Dem resultierenden Druckverlust eines solchen Systems muss durch eine angepasste Leistung des Feuerungsgebläses bzw. des Saugzugs hinter dem Gewebefilter begegnet werden.

4. Anpassung des Gewebefilters

Der im Vergleich höheren Staubbeladung des Rauchgases ist durch entsprechende Bemessung des Filtermaterials (mechanische Festigkeit), durch Anpassung der Filter-Abreinigungsfrequenz und Bemessung von Staubcontainern bzw. -silos zu genügen. Die Erhöhung der Staubfracht ist brennstoffspezifisch und damit abhängig vom Ascheanteil des Brennstoffes und dem notwendigen Stöchiometriefaktor des 2stufTAV. Bei dem Testbrennstoff Rapsschrot (Ascheanteil: 10,7 %; Schwefelanteil: 1,3 %; Chloranteil: 1,5 %) konnte mit $Ca/(S+0,5Cl) = 4$ eine Verdoppelung der Zyklonstaubmenge im Vergleich zum Betrieb ohne AV festgestellt werden.

5. Trägheit der Schadgaseinbindung

Das vorgestellte Verfahren zur Minderung von SO_2 und HCl unterliegt verfahrensbedingt einer gewissen Trägheit. Diese ist in der 1. Stufe (AV) durch die Zeitdauer für die Einstellung eines Fließgleichgewichtes im System Additiveintrag, Additivpuffer, Additivaustrag begründet. Die Ablagerung der Stäube auf den Konvektionsheizflächen erzeugt eine gewisse Speicherung von Stäuben, die folglich die Dosierung des Staubes verzögert. Bis zur Einstellung des konstanten Betriebs des 2stufTAV muss deshalb eine Vorlaufzeit berücksichtigt werden.

6. Wirtschaftlichkeit

Ein eventueller wirtschaftlicher Mehraufwand durch die angesprochenen Thematiken sollte bei der Auslegung mit der Kostenersparnis durch günstiges, selbst hergestelltes Additiv und einer Minimierung der HT-Korrosion und ihrer ökonomischen Folgen (folgender Abschnitt) verglichen werden.

Natürlich kann bei einem Verfahrensvergleich auch die Nutzung von technischer, aufbereiteter, zugekauftem Additiv statt der Kesselaschen berücksichtigt werden.

3.6 Beeinflussung der rauchgasseitigen HT-Korrosion

Der Abschnitt 2.6 führt als Gründe für die HT-Korrosion die brennstoffspezifische Rauchgaszusammensetzung sowie die Temperatur von korrosivem Rauchgas und exponiertem Werkstoff an. Als häufiger Korrosionstyp in Feuerungen für Abfälle wird die *Sulfatierung von Chloriden* (s. Abschnitt 2.6.2) herausgestellt. Da die Rauchgaszusammensetzung durch das AV signifikant verändert wird, soll im Folgenden ein möglicher Einfluss auf die HT-Korrosion untersucht werden.

Im vorgestellten ChlorOut®-Verfahren zur HT-Korrosionsminderung (s. Abschnitt 2.6.6) werden die im Rauchgas vorhandenen, brennstoffstämmigen Chloride vor den Konvektionsheizflächen des Kessels in wenig korrosive Sulfate überführt. Dazu wird durch die Dosierung schwefelhaltiger Additive der SO_2 -Partialdruck des Rauchgases nach der Feuerung erhöht

und so die Sulfatierung vorhandener Chloride beschleunigt. Auf den konvektiven WÜ werden sulfathaltige, nicht-korrosive Feuerungstäube abgelagert. Dieses Verfahren kann auch deshalb eingesetzt werden, da die Entschwefelung der Rauchgase in nachgeschalteten trockenen oder nassen Stufen durchgeführt wird. Es wird daher vornehmlich in Reststofffeuerungen mit einer sekundären Rauchgasbehandlung und hoher Korrosionsneigung eingesetzt. Mit dem folgenden Ansatz wird ein alternatives Verfahren zur Korrosionsminderung vorgestellt.

In Abschnitt 3.4 wird gezeigt, dass aufgrund des Betriebskonzeptes der SWSF eine nahezu 100 %ige SO₂-Einbindung in der Feuerung realisiert werden kann. Der Brennstoffschwefel erreicht in diesem Fall die Konvektionsheizflächen als festes, wenig-korrosives Sulfat. Dies ist in konventionellen Feuerungen aufgrund der Rauchgastemperaturen und ungenügender Additiveinmischung nicht möglich.

Hinsichtlich des HT-Korrosionstyps *Sulfatierung von Chloriden* wird folgende Hypothese formuliert: Durch die Minderung des SO₂-Niveaus auf 1 ppm wird die HT-Korrosion stark gehemmt. Aufgrund des fehlenden gasförmigen Reaktionspartners SO₂ kann die *Sulfatierung der Chloride* nicht stattfinden.

3.6.1 Test zur HT-Korrosion

Zum Nachweis dieser Hypothese wird ein Korrosionstest durchgeführt. Die Abbildung 3-41 zeigt das Korrosionsrohr vor dem Test. Die längs aufgeschnittenen Rohre (Baustahl) dienen als Korrosions-Testflächen. Ihre Schalenform kann Feinstäube, die den Zyklonabscheider passieren, aufnehmen und so einen Belag aufbauen.



Abbildung 3-41: Korrosionsrohr mit Korrosionstestflächen vor Test; Kaliumchloriddotierung mit Oxidbildung

Da für den Korrosionstest nur eine sehr kurze Zeitspanne zur Verfügung steht, wird die Korrosion durch eine hohe Werkstoff- und Rauchgastemperatur provoziert (vgl. Korrosionsdiagramm, Abschnitt 2.6). Dazu wird das ungekühlte Korrosionsrohr im Rauchgaskanal hinter dem Zyklon bei Rauchgastemperaturen von ca. 714 °C quer zur Strömung angeordnet (Konstruktionsskizze und Installation des Korrosionsrohres, s. Anhang E). Eine Kaliumchlorid-Dotierung soll ein Chlordepot direkt am Werkstoff zur Verfügung stellen. Für die Anreicherung chloridreicher Brennstoffaschen ist der zeitliche Rahmen des Tests nicht ausreichend. Die mit Wasser aufgebrachte Dotierung führt bei dem unlegierten Stahl zur Oxidbildung, die durch die rotbraune Färbung unter der Kristallschicht sichtbar ist (Oxidschichten treten auch an den Werkstoffen von Konvektionsheizflächen auf).

Als Brennstoff wird Rapsschrot mit PVC-Schreddergut dotiert, um einen hohen Chlorpartialdruck (s. Tabelle 3-2) im Rauchgas zu erzeugen und die Korrosion zu verstärken. Die Expositionszeit beträgt für beide Korrosionsrohre ca. eine Stunde. Rohr 1 wird einer unbeeinflussten Rauchgaszusammensetzung mit SO_2 - und HCl -Niveau ausgesetzt. Rohr 2 wird bei Betrieb des AV mit einem molaren Verhältnis von $\text{Ca}/(\text{S}+0,5\text{Cl}) = 5,4$ einer SO_2 -freien und HCl -geminderten Atmosphäre ausgesetzt. Zur vollständigen SO_2 -Einbindung führen schon kleinere molare Verhältnisse als in Tabelle 3-2 für Rohr 2 ausgewiesen ist. Das molare Verhältnis wird durch die parallele Untersuchung zur zweistufigen Chloreinbindung mit dem AV vorgegeben. Die Tabelle 3-2 zeigt die Mittelwerte der wichtigsten Betriebsparameter für die beiden Korrosionsrohre.

Tabelle 3-2: Mittelwerte des Korrosionstests bei Rapsschrot + PVC-Verbrennung in der SWSF

Korrosionsrohr	Nr. 1	Nr. 2
$T_{\text{Rauchgas}} [^{\circ}\text{C}]$	702	726
Expositionszeit [min]	60	75
$\text{O}_{2,\text{tr}} [\%]$	12,3	12,1
$\text{SO}_{2,\text{tr}} [\text{ppm}]$	233	1
$\text{HCl}_{\text{tr}} [\text{ppm}]$	623	266
$\text{Ca}/(\text{S}+0,5\text{Cl}) [\text{mol/mol}]$	0	5,4 (AV)

Testziel ist die Untersuchung qualitativer Unterschiede. Die Messung der Materialabzehrungen durch die Korrosion ist aufgrund der kurzen Testdauer nicht zielführend. Die Abbildung 3-42 zeigt die Korrosionsrohre nach dem Test. Der weiße Belag von Rohr 1 zeigt die ausgebrannte Brennstoffasche des Rapsschrots. Die rotbraune Schicht auf dem Belag des 2. Rohres lässt die Vermutung auf vorhandene Eisenverbindungen zu, was dem Mechanismus der HT-Korrosion entspricht (Transport gasförmiger Eisenverbindungen an die Belagsoberfläche(s. Abschnitt 2.6.2)).



Abbildung 3-42: Korrosionsrohre nach Test mit Belagsschichten; Verbrennung von PVC-dotiertem Rapsschrot; unten: Rohr 1 ohne AV; oben: Rohr 2 mit AV $\text{Ca}/(\text{S}+0,5\text{Cl}) = 5,4$

3.6.2 Elementanalyse der Korrosionsrohrschnitte

Zur qualitativen Analyse von Werkstoffveränderungen und Stoffumwandlungen, wie sie bei Korrosionsvorgängen erwartet werden können, wird eine Feinstrukturanalyse der Korrosionstestflächen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) durchgeführt.

Die energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse) des REM ermöglicht Aussagen zur Topographie und zur Elementverteilung einer Probenoberfläche. Dazu wird in der topographischen Abbildung der Probe - dem SE-Bild - eine Linie vorgegeben, die durch den Elektronenstrahl des REM schrittweise angeregt und mit einem Feldtransistor (Detektor) analysiert wird. Diese so genannten Linescans liefern auf Grundlage der elementspezifischen, charakteristischen Röntgenstrahlung die Elementzusammensetzung der Werkstoffoberfläche auf der vorgegebenen Linie.

Vorbereitend werden die Testflächen in Epoxydharz eingegossen. Die hergestellten Schnitte werden auf die korrosionsrelevanten Elemente Eisen (Fe), Sauerstoff (O), Kalium (K), Chlor (Cl), Schwefel (S) sowie Calcium (Ca), Silizium (Si) und Magnesium (Mg) untersucht. Die Anzahl der Elemente ist für diese Untersuchungsmethode durch das Gerät auf 8 Elemente begrenzt (zum Gesamtspektrum der Probe und zur Elementauswahl s. Anhang F).

Die Abbildung 3-43 zeigt die Ergebnisse der REM-EDX-Analyse der Korrosionsrohre. Dargestellt sind Ausschnitte der SE-Bilder (Maßstab 95:1) mit der Linescan-Markierung (grün) und den EDX-Analysen. Die Elementverteilung ist zur Wahrung der Übersichtlichkeit als gleitendes Mittel und 100 % überhöht dargestellt. Auf der Ordinate der EDX-Diagramme sind (ohne Maßeinheit) die gezählten Impulse aufgetragen. Diese werden als Strahlungsintensität der charakteristischen Röntgenstrahlung verstanden und sind proportional der Elementhäufigkeit an dem gerasterten Punkt.

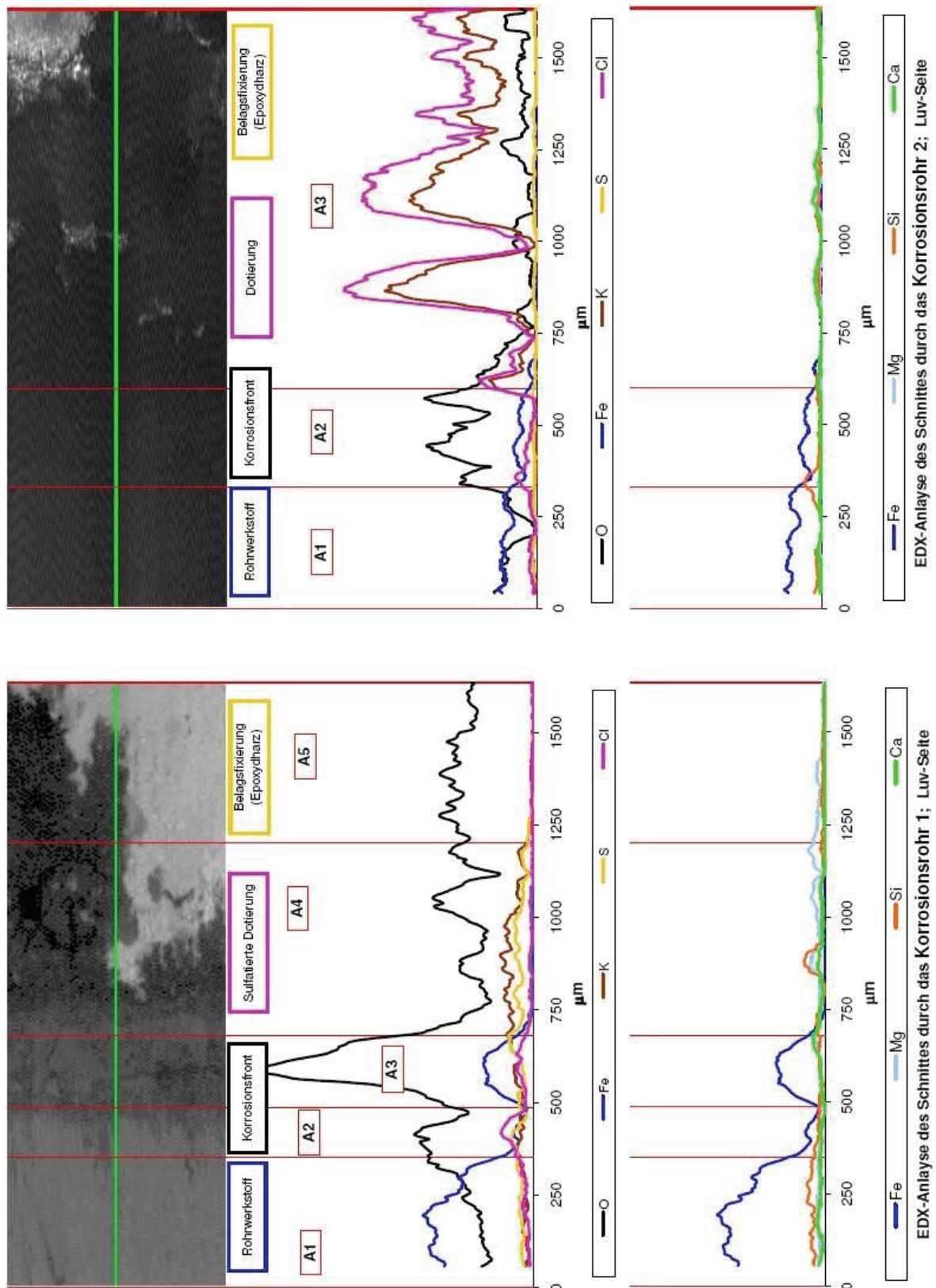
Ein direkter Vergleich zwischen den Impulshöhen beider Korrosionsrohre ist für diese Untersuchung nicht möglich. Bei der folgenden Diskussion der EDX-Analysen wird das gemeinsame Auftreten von Elementen als Indikator für chemische Verbindungen bewertet.

Korrosionsrohr 1

Durch die Positionierung des dotierten, ungekühlten Korrosionsrohres in einer SO_2 -reichen Rauchgasatmosphäre sind die Voraussetzungen für eine Sulfatierung von Chloriden nahe der Werkstoffoberfläche als Auslöser für die HT-Korrosionstyps *Sulfatierung von Chlorid* nach dem derzeitigen Wissensstand erfüllt.

In Abbildung 3-43 (Korrosionsrohr 1) zeigt die EDX-Analyse links im Diagramm den Rohrwerkstoff (Bereich A1: Fe-Signal), es folgt nahe der Werkstoffoberfläche ein Chlor-Peak (A2) mit einer sich anschließenden, ausgeprägten Überlagerung von Fe und O (A3), die als Oxidschicht interpretiert werden kann. Die Impulse von K und S besitzen einen synchronen Charakter (deutlich im Bereich A3). Sie zeigen über den gesamten Linescan Kaliumsulfat als Produkt der Sulfatierung des KCl durch das SO_2 -haltige Rauchgas. Dies trifft auch im Bereich A2 zu, so dass der signifikante Chlor-Peak als Eisenchlorid interpretiert werden kann. Das Fehlen anderer Metalle, z. B. aus den Brennstoffaschen (unteres Diagramm) die als Chlorid in Frage kommen, unterstützt diese Interpretation.

Die Abfolge der detektierten Elemente entspricht der aus der Literatur bekannten Schichtung bei HT-Korrosion durch *Sulfatierung von Chloriden* [33, 37, 46].



Die an die Eisenchloridschicht (A2) anschließende Oxidschicht (A3) zeigt die stattgefundenen Umwandlung und den folgenden Abtransport des Eisens aus der Korrosionsfront, wie in Abschnitt 2.6.2 erläutert. Die Erschöpfung rohrnaher Chloridquellen führt nicht zwangsweise zum Abbruch der HT-Korrosion, wenn eine Nachlieferung von Chlor aus dem Rauchgas gegeben ist (s. a. [46]).

Korrosionsrohr 2

Das Korrosionsrohr 2 (Abbildung 3-43, rechts) zeigt ein grundsätzlich anderes Bild der Elementverteilung. Es fällt die „unversehrte“ Kaliumchlorid-Dotierung (A3) auf. Ein Tiefpunkt aller Elementsignale zeigt einen Leerraum (Pore) in der Schichtung auf. Dieser lässt sich durch Verdampfung des KCl-Dotierung erklären. In der weniger stark ausgeprägten Eisenoxidschicht (A2) lässt sich ein kleines Chlor-Signal ausmachen, das ohne Beisein von Kalium, als Eisenchlorid identifiziert wird. Der Anhang G zeigt die Lee-Seite des Korrosionsrohres, der bei der Herstellung der Dotierung auf der Luv-Seite ebenfalls mit KCl belegt wurde. Hier kann keine Sulfatierung und keine Korrosionsfront erkannt werden.

Auf beiden Korrosionsrohren können „Entmischungen“ beim Chlor- und Kalium-Signal festgestellt werden. Diese werden als Korrosionsfronten (Reaktion des Chlors mit dem Werkstoff zu Eisenchlorid) interpretiert.

In SO₂-haltigem Rauchgas (Rohr 1) wurde die Dotierung zum Großteil sulfatiert. Die charakteristische Schichtung aus Werkstoff, dünner Chloridschicht und ausgeprägter Eisenoxidschicht wird als HT-Korrosion (*Sulfatierung von Chloriden*) erkannt.

Durch die vollständige Einbindung des SO₂ in der Brennkammer der SWSF kann die Chlordotierung des Korrosionsrohres 2 nicht sulfatiert werden. Das geringe Chlor-Signal und das Fehlen einer anschließenden Oxidschicht sprechen nicht für den HT-Korrosionstyp *Sulfatierung von Chloriden*. Für korrosive Vorgänge spricht aber die Verfärbung der oberen Schicht des Belags von Rohr 2.

Bedingt durch die Kaliumchlorid-Dotierung und die hohen Werkstofftemperaturen kann der HT-Korrosionstyp durch (*eutektische*) *Salzschmelzen* (s. Abschnitt 2.6.3) als Korrosionstyp nicht ausgeschlossen werden. Die *chlorinduzierte „aktive Oxidation“* (s. Abschnitt 2.6.2) benötigt einen sehr niedrigen O₂-Partialdruck [46]. Aufgrund der dünnen Belagsschicht und der sauerstoffreichen EDX-Analyse kann dieser Korrosionstyp als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Die Voraussetzungen der Korrosion durch Chlor (s. Abschnitt 2.6.1) sind durch das Vorhandensein von HCl und einer hohen Bauteiltemperatur gegeben. Auch wenn dieser Vorgang langsam (Diffusion durch den Belag) geschieht, kann dieser Typ für das Korrosionsrohr 1 (hoher Chlorpartialdruck) nicht ausgeschlossen werden.

Der Test zeigt, dass das Konzept eines SO₂-freien Rauchgases ein großes Potential zur HT-Korrosionsminderung besitzt. Zu dieser Aussage führen die nachweisbare Vermeidung der Chloridsulfatierung und die Bewertung der Korrosionstestflächen durch eine EDX-Analyse. Die provozierten, extrem korrosiven Bedingungen im Test werden so in ausgeführten Kesselanlagen vermieden. Im Korrosionstest konnten aufgrund dessen weitere Korrosionstypen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der abschließende Beweis der Minderung der HT-Korrosion durch ein SO₂-freies Rauchgas verlangt umfangreichere Untersuchungen. Ein Langzeit-

test mit gekühlten Werkstoffen, ohne hochkonzentrierte Chlorid-Dotierung, also realistischen Bedingungen, kann weitere Erkenntnisse zu diesem Ansatz bringen. Bei der EDX-Analyse sollten durch ein so genanntes Element-Mapping umfangreichere Informationen einer Werkstoffprobe gewonnen werden.

Der Autor ist sich bewusst, dass die Komplexität der HT-Korrosion nicht mit einem einfachen Kurzzeit-Test durchdrungen werden kann. Auch das hier angewendete Ausschlussverfahren unwahrscheinlicher Korrosionstypen unterliegt verschiedenen Annahmen. Das vorgestellte Korrosionsminderungskonzept soll vor allem eine neuartige Richtung der Korrosionsminderung aufzeigen und zur Diskussion stellen. Ermöglicht wird dies durch das Betriebskonzept der SWSF. Die mäßige Verbrennungstemperatur, ein kontrolliertes Temperaturprofil und die Turbulenz des Wirbelbettes erlauben den mechanischen und (schonenden) thermischen Aufschluss des Additivs (Kalzinierung) ohne Versinterungen. Durch die optimale Vermischung von Additivstaub und Rauchgas durch das Wirbelbett bei Temperaturen unterhalb von 900 °C kann eine nahezu vollständige SO₂-Einbindung erzielt werden. Die hieraus resultierende Vermeidung der Sulfatierung chloridhaltiger Heizflächenbeläge und ihre Auswirkung auf die HT-Korrosion ist also ein Ergebnis des alternativen Betriebskonzeptes einer SWSF.

Die Tabelle 3-2 zeigt zusammenfassend die grundlegenden Unterschiede im korrosionsrelevanten Rauchgasinventar und die Minderungsmechanismen im Vergleich mit dem ChlorOut®-Verfahren.

Tabelle 3-3: Charakterisierung des Rauchgasinventars mit hohem HT-Korrosionspotential nach dem ChlorOut®-Verfahren und nach AV mit SO₂-freiem Rauchgas

Rauchgas-inventar	ChlorOut®-Verfahren (Fa. Vattenfall)	SO ₂ -frei mit AV in SWSF (LS Umwelttechnik)
SO ₂	Erhöht (thermische Aufspaltung des (NH ₄) ₂ SO ₄)	Vollständig entfernt (Neutralisation durch das AV)
HCl	Erhöht (Chlorfreisetzung durch Sulfatierung von chloridhaltiger Brennstoffaschen)	Minimiert (durch das AV um ca. 60 % reduziert)
Sulfate	Erhöht (Sulfatierung)	Erhöht (AV)
Chloride	Minimiert (Sulfatierung)	Erhöht (AV)
Minderungs-mechanismus hinsichtlich HT-Korrosion	Vermiedene Ablagerung von Chloriden in den Belägen der WÜ durch präventive Sulfatierung der mitgeführten Chloride vor WÜ	Vollständige Neutralisation des SO₂ durch Kalkstein in der Brennkammer vor WÜ Nichtstattfindende Chlorid-Sulfatierung in den WÜ-Belägen aufgrund des fehlenden Reaktionspartners SO₂

Als kritisch ist im vorgeschlagenen Konzept der erhöhte Additiveinsatz zur vollständigen Einbindung des SO₂ anzumerken. Kann das Additiv in einer zweiten Absorptionsstufe, wie im Ab-

schnitt 3.5.2 als 2stufTAV vorgestellt, verwendet werden, so können die SO_2 - und HCl-Emissionen sowie das Korrosionspotential des Rauchgases simultan gesenkt werden.

3.6.3 Kontrolle der HT-Korrosion in der SWSF

Nachfolgend werden für verschiedene Heizflächenkonzepte der SWSF die Korrosionsgefährdung und die Minderungsmöglichkeiten der HT-Korrosion hinsichtlich des Wärmenutzungskonzeptes in einer Kesselanlage besprochen.

Heizflächen im Bereich des Wirbelbettes

Heizflächen im Bereich des Wirbelbettes, also Bettheizflächen (BHF) oder ein gekühltes Wirbelbettgefäß, werden kontinuierlich durch die abrasive Wirkung der Bettpartikel gereinigt. So dass die Belagskorrosion (HT-Korrosion durch Chloride) unwahrscheinlich ist. Die Korrosion durch Gasphasen kann Bettheizflächen schädigen. Neben dem direkten Angriff durch Chlor sind auch reduzierende Bedingungen bei Kontakt mit dem Festbrennstoff möglich. Aus den bekannten Zusammenhängen folgt, dass eine hohe Bauteiltemperatur eher die Korrosion durch gasförmiges Chlor verstärkt (Abschnitt 2.6.1); kalte BHF führen werkstoffnah zum Abbruch der Verbrennungsreaktionen und können so reduzierende Bedingungen schaffen.

Ob die primäre Minderung der Partialdrücke von SO_2 und HCl in der Brennkammer durch das AV hemmend auf die HT-Korrosion durch Gasphasen wirkt, kann nur vermutet werden. Durch die Wirkung von Korrosion und Erosion (Wirbelbett) ist im Allgemeinen von einer beschleunigten Abzehrung der BHF auszugehen, so dass Bettheizflächen im einfachsten Fall als Verschleißbauteile ausgelegt werden.

Kalte Bettheizflächen sind auch Erstarrungsort vorhandener Aschenschmelzen. Diese können Agglomerate mit Bettmaterial bilden. Durch das Wirbelbett abgereinigt, werden die Agglomerate durch die Bettfluidisation zerkleinert und wieder aufgeschmolzen. In strömungsarmen Zonen können sie als Belag bestehen bleiben [20a]. Die Kenntnis des Ascheschmelzverhaltens im Wirbelbett kann kritische Betriebstemperaturen aufzeigen, deren Überschreitung durch die Verbrennungstemperatur im Bett vermieden werden muss.

Nachgeschaltete Heizflächen in Rauchgaszügen

Nachgeschaltete Heizflächen können im Freeboard und weiteren Rauchgaszügen als Rohrbündelwärmeübertrager oder Membran- bzw. Flossenrohrwände ausgebildet sein.

Abschnitt 2.6.6 zeigt verschiedene Verfahren zur Korrosionsminderung. Die wichtigste Maßnahme ist die Kontrolle der Rauchgas- und Werkstoffstofftemperaturen. Dies erfordert bei der Planung der Kesselanlage ein angepasstes Heizflächenkonzept. Die betriebliche Überwachung von Heizflächentemperaturen (z. B. durch Installation von Temperatursensoren an der Rückseite von Flossenrohrwänden) kann zur Korrosionsvermeidung und zur Wärmestrommessung genutzt werden.

Rohrbündelwärmeübertrager unterliegen besonders in Festbrennstofffeuerungen Fouling-Vorgängen. Sie sind durch die Belagskorrosion stark gefährdet. Die Korrosion durch Gasphasen verliert durch die sukzessive Zunahme der Belagsdicke an Bedeutung da mit ihr der Widerstand für den Stofftransport ansteigt. Bei der Wärmeauskopplung einer Reststoffver-

brennung wird häufig eine Rauchgastemperatur von maximal 650 °C vor den (konvektiven) Überhitzer-Heizflächen angestrebt, weil sich bei höheren Temperaturen schwer abzureinigende, teigige oder klebrige Beläge auf den Rohren bilden können [14]. Die Dampfparameter einer Reststofffeuerung werden üblicherweise für Überhitzer-Heizflächen aus Kesselstahl im Bereich 320... 420 °C ausgelegt. Durch Begrenzung der Temperaturen kann einer Belagsbildung als Grundlage der Belagskorrosion und den allgemeinen Erfahrungen aus dem Korrosionsdiagramm (Abschnitt 2.6.1) entsprochen werden. Ein Nachteil ist der durch das begrenzte Temperaturniveau eingeschränkte Wirkungsgrad eines versorgten Dampfkraftprozess. Höhere Dampfparameter erfordern hochwertige Werkstoffe (Nickellegierungen) und erhöhten Instandhaltungsaufwand.

Sind Leerzüge durch **Membran- oder Flossenrohrwände** ummantelt, haben diese im Vergleich mit Rohrbündel-WÜ eine kleinere Kontaktfläche mit dem Rauchgas und sind weniger durch Ablagerung betroffen. Bei entsprechenden Aschequalitäten und Rauchgastemperaturen können diese Heizflächen aber verschlacken. Verschlackung behindert den Wärmeübergang, fördert die Korrosion und ist im Betrieb schwierig zu entfernen. Die Heizflächen des ersten Strahlungszuges einer Rostfeuerung sind aufgrund der hohen Temperaturen, des Flammenkontaktes und der Korrosionsgefährdung meist mit feuerfesten Materialien (Zustellung) oder durch Oberflächenbehandlung geschützt. Aufgrund der flammenlosen Verbrennung bei niedrigen Temperaturen und des weitgehend ausgebrannten Rauchgases ist dies in der SWSF nicht notwendig.

Die Ausbildung der ersten beiden Züge als Strahlungszüge hat verschiedene Effekte auf die Belagsbildung und Korrosionsneigung der folgenden Konvektions-Heizflächen. So kann durch das Rauchgas in den Strahlungszügen bei geringer Belagsbildung auf unkritische Temperaturen (650 °C) abgekühlt werden. Die anschließend auf den überströmten Konvektionsheizflächen gebildeten Beläge sind einfacher zu reinigen. Die verlängerte Verweilzeit der Rauchgase in den Strahlungszügen fördert die Selbst-Sulfatierung von Brennstoffchloriden durch rauchgaseigenes SO₂ vor den Konvektionsheizflächen und verkleinert damit sein Korrosionspotential.

Dem gegenüber stehen die Investitionskosten und der Raumbedarf für die Leerzüge, die bei den angestrebten mäßigen Verbrennungstemperaturen in der SWSF eine vergleichsweise kleine Wärmestromdichte aufweisen. Die dadurch in der Kesselanlage nach hinten verlegten Überhitzer benötigen eine vergleichsweise große Wärmeübertragungsfläche und reagieren empfindlich auf Teillast und Fouling mit schwankenden Heißdampftemperaturen.

Ungekühlte Stahlwerkstoffe (ungekühltes Freeboard, Rauchgaskanäle) sind vorwiegend durch Gasphasen-Korrosion gefährdet. Hier sind niedrige Rauchgastemperaturen und korrosionsbeständige Werkstoffe Möglichkeiten der Korrosionsminderung.

Die Konvektion von Stäuben - brennstoff- und temperaturabhängig in teigiger oder klebriger Konsistenz - und die Bildung kondensierbarer Salzdämpfe sind unvermeidbare Vorgänge in Festbrennstofffeuerungen. Die niedrig wählbare Verbrennungstemperatur und das einheitliche Temperaturprofil der SWSF (des vorgestellten Betriebskonzeptes) verringern in der Feuerung die Partialdrücke der Salze und können - abhängig vom Heizflächenkonzept - stark haftenden

Belägen vorbeugen. Die direkte Korrosion durch HCl (*Korrosion durch Chlor*) kann durch die Senkung des Chlorpartialdruckes mit dem AV beschränkt werden. Dies gilt auch für (dem Wirbelbett) nachgeschaltete Rauchgaszüge wie dem Freeboard, das bei SWSF-Anlagen kleiner Leistung u. U. ungekühlt ausgeführt wird.

4 Emissionsminderungskonzepte

4.1 Brennstoff, Nutzwärme, Emission

Das Verfahrensziel, mit einer Feuerung nutzbare Wärmeenergie bereitzustellen und die Umweltbelastungen durch rauchgasseitige Emissionen gering zu halten, gibt die Reihenfolge der Auslegung: 1. Feuerung, 2. Kessel und 3. Emissionsminderungsverfahren vor.

Über die Auslegung einer Feuerung entscheiden der Brennstoff sowie der Bedarf und die Qualität der Nutzenergie für die Kunden des Anlagenbetreibers. Die Planung und Auslegung der Heizflächen (Größe, Anordnung, Schaltung) ergibt sich aus der Thermodynamik der Wärmeübertragung unter Berücksichtigung von Verschlackung, Fouling, Erosion und Korrosion. Die Planung des Emissionsminderungskonzeptes baut auf den Resultaten der Feuerungs- und Kesselauslegung auf. Die Emissionsgrenzwerte sind durch die Einordnung des Brennstoffes und die Anforderungen der Genehmigungsbehörde vorgegeben

Tabelle 4-1: Heizwerte und Maßnahmen zur Realisierung der gewünschten Verbrennungstemperatur

Kategorie	Heizwert und Verbrennungstemperatur	Maßnahme
1	(zu) niedrig	<ul style="list-style-type: none"> • Luftvorwärmung durch Prozessabwärme (Rauchgas) • sauerstoffangereicherte Luft (bei kleinen Feuerungen nicht ökonomisch)
2	ausreichend	<ul style="list-style-type: none"> • keine weiteren technischen Maßnahmen • Temperaturregelung durch Veränderung des Verbrennungsluftverhältnisses (Lambda)
3	(zu) hoch	<ul style="list-style-type: none"> • Lambda-Regelung ist nicht ökonomisch • Wärmeauskopplung aus der fluidisierten Schicht • Rezirkulation von kaltem Rauchgas • Gestufte Verbrennung

Hinsichtlich des Heizwertes sind drei verschiedene Brennstofftypen zu unterscheiden, die zur Erreichung der gewünschten Verbrennungstemperatur verschiedene Maßnahmen im Feuerungskonzept erfordern. Tabelle 4-1 zeigt die möglichen Maßnahmen.

4.2 Emissionsminderungskonzepte für die Verbrennung von Biomasse und Abfall in der SWSF

Zur Quantifizierung der Emissionen und der notwendigen Minderungsmaßnahmen soll eine theoretische SWSF-Anlage mit einer Brennstoffleistung von 5 MW besprochen werden.

Für die von der Luftzahl weitgehend unabhängigen Emissionen SO_2 , HCl und CO (nachgewiesen für die SWSF bis 4 % $\text{O}_{2,\text{tr}}$ (s. Abschnitt 3.2.2)) werden die Emissionen und Frachten über den Brennstoffdurchsatz ermittelt.

Grundlage sind die in den Testreihen gewonnenen Daten. Mit der in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Methode zur Abschätzung der Brennstoff- NO_x wird auf Grundlage der O_2 -Konzentration der theoretischen Feuerung die NO_x -Emission bestimmt. Die ungeminderte Gesamtstaubemission ist ein theoretischer Wert, der sich aus der Brennstoffasche, dem Bettmaterialaustrag und den umgesetzten Additivstäuben zusammensetzt. Die Abscheidung von Grobstäuben in den Rauchgaszügen und die Stoffsenke durch bettbildende Komponenten werden nicht berücksichtigt. Die Staubfracht hat eine starke Abhängigkeit zum Stöchiometriefaktor des Additivverfahrens.

Nachfolgend werden beispielhaft die Emissionsminderungskonzepte für die Brennstoffe Rapsextraktionsschrot als Biomasse und EBS als Abfall vorgestellt. Beide Brennstoffe entsprechen der in Tabelle 4-1 vorgestellten Kategorie 3. Eine Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett ist zur Realisierung der gewünschten Verbrennungstemperatur und eines günstigen Anlagenwirkungsgrades notwendig.

Die ermittelten spezifischen Additivmengen der Minderungsverfahren liefern Daten für Investitionsrechnung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Feuerungskonzeptes. Emissionsminderungsmaßnahmen können bis zu 30 % der Jahreskosten einer Feuerung ausmachen. Die detaillierte Berechnung der Emissionen und Additivmengen ist dem Anhang beigelegt (s. ab Anhang H, Erläuterungen zum Berechnungsweg Anhang J).

CO und NO_x sind in ihrer Emissionshöhe bei einem gegebenen Brennstoff durch die Feuerungsauslegung bedingt. Brennstoffstämmige NO_x können durch die Verkleinerung der Luftzahl durch direkte oder indirekte Brennraumkühlung reduziert werden. Bei einer anzustrebenden, indirekten Brennraumkühlung zur Nutzenergieauskopplung ist die NO_x -Minderung ein Synergieeffekt des Heizflächenkonzeptes mit positiver Auswirkung auf den Abgasverlust des Systems.

4.3 Emissionsminderung in einer 5 MW SWSF zur Rapsextraktionsschrot-Verbrennung

Die Elementaranalyse des Brennstoffes Rapsextraktionsschrot, die spezifischen Emissionen und die Hauptdaten der Feuerung sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. Für den Brennstoff gelten als Biomasse die Emissionsgrenzwerte der TA Luft 2002 Abschnitt 5.4.1.3 (Anlagen der Anlage 1.3) mit einer Feuerungsleistung > 1 MW.

Die SWSF soll bei einer Verbrennungstemperatur von 855°C betrieben werden. Durch indirekte Kühlung des Wirbelbettes mit Bettheizflächen können das Verbrennungsluftverhältnis ($\text{O}_{2,\text{tr}} = 4,8\%$) und der Abgasverlust ($q_{\text{Abg}} = 12,9\%$) gesenkt werden. Die Tabelle 4-3 zeigt die Daten zum Emissionsminderungskonzept im Vergleich zum EBS.

Zur Staubabscheidung wird aus betrieblichen Gründen (s. Abschnitt 2.5.3) ein Gewebefilter vorgeschlagen. Da der Brennstoff und geforderte Grenzwerte keine sekundären Absorptionsmaßnahmen hinsichtlich HCl , Schwermetalle und Dioxine (letztere nicht gemessen) erfordern, kann auch der in den Betriebskosten günstigere Elektrofilter eine verfahrenstechnische und wirtschaftliche Option sein. CO - und C_{org} -Emissionen sind, bedingt durch den Brennstoff und die Vorteile des Wirbelbettbetriebes, klein und bedürfen keiner gezielten Behandlung.

Tabelle 4-2: Brennstoff-, Emissions- und Feuerungsdaten der Rapsextraktionsschrot-Verbrennung in der SWSF (5 MW)

Brennstoff: Rapsextraktionsschrot			5 MW- SWSF-Kessel			Spezif. Emissionen pro kg Brennstoff		
c	0,4260	kg/kg	m'_{Br}	1,006	kg/h	Staub ⁽¹⁾	10,69	g/kg
h	0,0630	kg/kg	Q'_{Br}	5,031	kW	CO	0,24	g/kg
o	0,2503	kg/kg	Q'_F	5,106	kW	C_{org}	-	g/kg
n	0,0540	kg/kg	$O_{2,tr}$	4,8	%	NO ₂	0,78	g/kg
s	0,0053	kg/kg	H ₂ O	12,1	%	SO ₂	10,67	g/kg
a	0,1075	kg/kg	T_{SWSF}	855	°C	HCl	0,31	g/kg
w	0,0940	kg/kg	$V'_{Rg,f}$	6,756	m ³ (N)/h			
H _u	18,086	kJ/kg	w^0	1,70	m/s			
			q_{Abg}	12,9	% (T = 250 °C)			

⁽¹⁾ Brennstoffasche, Additivstaub und Bettmaterialaustag ohne Grobstaubabscheidung im Kessel

Dies gilt auch für die NO_x-Emissionen, deren Niveau aufgrund der Betriebsphilosophie (Vermeidung thermischer und prompter NO_x) und dem verkleinerten Verbrennungsluftverhältnis (Verringerung der Brennstoff-NO_x durch Low-Excess-Air-Verbrennung) nicht weiter verringert werden muss. Die SO₂-Emission wird durch das AV (Ca/S= 0,6) auf den Grenzwert der TA Luft 2002 gemindert. Die HCl-Emissionen sind brennstoffbedingt klein und bewegen sich unbeeinflusst nahe des Grenzwertes, so dass durch den Einsatz des AV eine grenzwertkonforme Minderung in der Brennkammer (primär) zu erwarten ist. Bei Verwendung eines Gewebefilters kann im kalkreichen Filterkuchen nachträglich (sekundär) HCl gebunden werden.

Der Betrieb von Bettheizflächen kann zur Temperaturerhöhung im Freeboard führen. Das heiße Freeboard kann hinsichtlich Ascheschmelzpunkt, Emissionsentstehung (NO_x) und Emissionsminderung (temperaturempfindliche Einbindung von SO₂ und HCl) problematisch sein. Entsprechende Gegenmaßnahmen sind die Freeboardkühlung, Verringerung des Lastpunktes, die Kompaktierung des Brennstoffes und evtl. die Erhöhung der Ruheschichthöhe des Wirbelbettes. Durch das aus dem AV im Wirbelbett verfügbare CaO wird CO nachweislich reduziert; NO_x hingegen erhöht. Aufgrund der sehr geringen NO_x-Emissionen (ohne AV) wird dieser Umstand unkritisch eingeschätzt. CaO kann aufgrund seiner katalytischen Wirkung der unerwünschten Erhitzung im Freeboard entgegenwirken. Diese Querempfindlichkeiten müssen in einer realen Anlage identifiziert und durch adäquate Maßnahmen beeinflusst werden. Im Kontext der Freeboarderwärmung scheint eine großzügige Dimensionierung des Wirbelbettes (s. kritische Wirbelbettbelastung Abschnitt 3.2.2) sinnvoll.

Durch den verbleibenden SO₂-Partialdruck (nach Teilentschwefelung des Rauchgases mit dem AV) und durch die chloridhaltigen Brennstoffaschen sind die Auslöser der HT-Korrosion auf den Konvektionsheizflächen gegeben. Hier sollten konstruktive Maßnahmen (s. Abschnitt 3.6) und die Einplanung von Verschleißbauteilen als vorbeugende Maßnahmen berücksichtigt werden.

Das vorgestellte 5-MW-Feuerungskonzept erfordert aufgrund der Emissions-Massenströme keine kontinuierliche Emissionsmessung. Aufgrund dessen ist bei der Regelung des AV zur SO₂-Minderung die Verwendung des Brennstoffdurchsatzes (mit Sicherheitszuschlag) hinreichend. Das additivreiche Wirbelbett kann in gewissem Umfang Schwefelspitzen des Brennstoffs kompensieren.

Tabelle 4-3: Emissionsminderung in einer 5 MW SWSF mit den Brennstoffen Rapsextraktionsschrot und Ersatzbrennstoff

Emissionen und erf. Additive: Rapsextraktionsschrot-Verbrennung - SWSF (5 MW)
Verbrennung gemäß TA Luft 2002, Anlagen des Anhang 1.3, Bezugssauerstoffkonzentration = 11 %

Emission	Grenzwert mg/m ³ (N)	unbeeinflusste Emission mg/m ³ (N)	Massenstrom Emission kg/h	Minderungsverfahren in der SWSF (primär)	Minderungsverfahren, nachgeschaltet (sekundär)	erforderliche Additivmenge [g/kg Brennstoff]; [kg/h]	Möglichkeiten
Gesamstaub ¹⁾	20	10.755	133,87	-	Gewebefilter	-	-
CO / C _{org}	250 / 50	25 / < 1 ppm	0,24	(Wirbelschichtverbrennung)	-	-	Minderung durch: Temperaturerhöhung, Verweilzeitverlängerung, katalytisch wirksame Additive (CaO)
NO ₂	400	81	0,78	Vermeidung thermischer & prompter NO _x , LEA durch indirekte Brennraumkühlung	-	-	NO _x -Erhöhung durch das AV(CaO) ist zu erwarten
SO ₂	350	1.115	10,73	AV mit CaCO ₃ (Ca/S = 0,6)	-	10; 10,09	Erhöhung des molaren Verhältnisses im AV, Auswahl anderer Additive
HCl	30	32	0,31	AV mit CaCO ₃	2stuftAV: Sorption im additivreichen Filterkuchen (Feinstäube)	(Additivüberschuss des AV zur SO ₂ -Minderung ist ausreichend)	Erhöhung des molaren Verhältnisses im AV, Auswahl anderer Additive

Emissionen und erf. Additive: EBS-Verbrennung - SWSF (5 MW)
Verbrennung gemäß 17. BImSchV 2003, Bezugssauerstoffkonzentration = 11 %

Emission	Grenzwert mg/m ³ (N)	unbeeinflusste Emission mg/m ³ (N)	Massenstrom der Emission kg/h	Minderungsverfahren in der SWSF (primär)	Minderungsverfahren, nachgeschaltet (sekundär)	erforderliche Additivmenge [g/kg Brennstoff]; [kg/h]	Möglichkeiten
Gesamstaub ¹⁾	10	18.974	238,73	-	Gewebefilter	-	-
CO / C _{org}	50 / 10	9,3 / < 1 ppm	0,06	(Wirbelschichtverbrennung)	-	-	Minderung durch: Temperaturerhöhung, Verweilzeitverlängerung, katalytisch wirksame Additive (CaO)
NO ₂	200	304	3,20	Vermeidung thermischer & prompter NO _x , LEA durch indirekte Brennraumkühlung	SNCR mit Harnstoff (24,5 %) (CO(NH ₂) ₂ /NO _x = 1,2)	6; 5,77	NO _x -Erhöhung durch das AV(CaO) ist zu erwarten
SO ₂	50	1.446	15,19	AV mit CaCO ₃ (Ca/(S+0,5Cl) = 1,5)	-	36; 37,38	Erhöhung des molaren Verhältnisses im AV, Auswahl anderer Additive
HCl	10	823	8,65	AV mit CaCO ₃ (Ca/(S+0,5Cl) = 1,5)	2stuftAV: Sorption im additivreichen Filterkuchen (Feinstäube)	(s. SO ₂)	zusätzliche Nutzung der Grobstäube (s. Kapitel 3.5.4), Erhöhung des molaren Verhältnisses Ca/S, Auswahl anderer Additive, Trocken-Sprühabsorption

¹⁾ Summe aus Brennstoffasche, Additivstaub (kalzinert, sulfatiert, chloriert) und dem Bettmaterialaustrag; keine Berücksichtigung von bettbildenden Stoffen und Grobstaubabscheidung im Kessel

4.4 Emissionsminderung in einer 5 MW SWSF zur EBS-Verbrennung

Der Brennstoff EBS (grobes Unterkorn der Klassierung, 10.. 40 mm) zeichnet sich durch einen erhöhten Ascheanteil aus, der u.a. auch in Form größerer Feststoffe (Steine, Glas-, Keramikbruch und Metalle) vorliegt. Die Anreicherung dieser Störstoffe im Wirbelbett aufgrund ihrer Dichte erfordert ein regelmäßiges Ausschleusen (Bettmanagement). Weiter kann ein für diesen Brennstoff typischer Schwefel- und Chloranteil festgestellt werden.

Zur Demonstration des SNCR-Verfahrens wird mit hoher Luftzahl ($O_{2,tr} = 11\%$, s. Tabelle 4-4) ein entsprechend hohes NO_x -Niveau simuliert. Der Verzicht oder die Verkleinerung der Bettheizflächen Fluidisationsprobleme durch den hohen Störstoffanteil vermeiden. Durch die erhöhte Luftzahl kann zudem vollständiger Ausbrand des Brennstoffes variierender Zusammensetzung sichergestellt werden. Der Abgasverlust der Feuerung erhöht sich mit der Luftzahl.

Tabelle 4-4: Brennstoff-, Emissions- und Feuerungsdaten der EBS-Verbrennung in der SWSF (5 MW)

Brennstoff: EBS			5 MW- SWSF-Kessel			Spezif. Emissionen pro kg Brennstoff		
c	0,4413	kg/kg	m'_{Br}	1,038	kg/h	Staub ⁽¹⁾	230,04	g/kg
h	0,0630	kg/kg	Q'_{Br}	5,003	kW	CO	0,06	g/kg
o	0,1582	kg/kg	Q'_F	5,138	kW	C_{org}	-	g/kg
n	0,0060	kg/kg	$O_{2,tr}$	11,0	%	NO ₂	3,08	g/kg
s	0,0073	kg/kg	H ₂ O	8,6	%	SO ₂	14,64	g/kg
cl	0,0081	kg/kg	T_{SWSF}	855	°C	HCl	8,33	g/kg
a	0,2148	kg/kg	$V'_{Rg,f}$	11,496	m ³ (N)/h			
w	0,1013	kg/kg	w^D	1,74	m/s			
H _u	17,327	kJ/kg	q_{Abg}	21,2	% (T = 250 °C)			

⁽¹⁾ Brennstoffasche, Additivstaub und Bettmaterialaustrag ohne Grobstaubabscheidung im Kessel

Der Brennstoff wird als Abfall gemäß den Vorgaben der 17. BImSchV bei einer Temperatur über 850 °C verbrannt. Die Verweilzeit der Rauchgase in der SWSF ist nachweislich größer als die laut 17. BImSchV geforderte Mindestverweilzeit von 2 Sekunden.

Das Emissionsverhalten zeigt der mittlere Teil der Tabelle 4-4. Im Vergleich zum Rapsextraktionsschrot fällt die niedrige, spezifische CO-Emission auf, die vermutlich in dem höheren Anteil flüchtiger Verbindungen im Brennstoff (ölstämmige Abfälle) begründet ist.

Laut den Messwerten in Tabelle 4-3 wird der CO- und C_{org} -Grenzwert der 17. BImSchV nicht überschritten, so dass keine zusätzlichen Maßnahmen notwendig sind. Zur Rauchgasentstickung wird das SNCR-Verfahren angewendet, das laut Kennlinie einen Stöchiometriefaktor von $NH_3/NO_x = 1,2$ für eine Minderung von ca. 34 % erfordert. Die Schwefel- und Chloremissionen werden durch die Dosierung von Kalkstein im AV neutralisiert. Für die Einbindung des HCl unter den Grenzwert von 10 mg/m³(N) ist die Reaktion mit den Feinstäuben in der Peripherie, insbesondere dem Filterkuchen, eines Gewebefilters ausschlaggebend. Neben der Erhöhung des Stöchiometriefaktors, können auch erfasste Grobstäube (Kesselaschen), wie in Abschnitt 3.5.4 vorgeschlagen, die Chloreinbindung erhöhen. Eine weitere Option bietet die Nutzung technisch aufbereiteter Additive. Die Beimischung von Aktivkohle vor Gewebefilter ist das übliche Minderungsverfahren für Schwermetalle und Dioxine. Der Gewebefilter ist als Sorptionsfilter auszulegen (pre-coating).

Bei der Verbrennung von EBS in der SWSF kann neben konstruktiven Maßnahmen zum Korrosionsschutz auch der vorgestellte Ansatz, SO₂-freies Rauchgas zum HT-Korrosionsschutz, verfolgt werden (s. Abschnitt 3.6). In diesem Fall wird der Schutzmechanismus durch einen leicht erhöhten Additivverbrauch erkauft. Simultan können die Schadgase Schwefel und Chlor gemindert werden.

Die 17. BImSchV erfordert eine kontinuierliche Überwachung der Hauptemissionen einer Abfallverbrennungsanlage. Die Messwerte stehen also für die Einbindung in eine Regelung der Emissionsminderungsverfahren zur Verfügung. Abbildung 4-1 zeigt das Fließbild zur Emissionsminderung einer EBS-Verbrennung in der SWSF. Als Dampferzeuger wird ein Abhitze-kessel in Kombination mit Bettheizflächen als Verdampferschleife des Kessels verwendet. Die im Multizyklon abgeschiedenen Grobstäube werden nach dem Abhitze-kessel in den Rauchgasstrom dosiert und bewirken eine zusätzliche Minderung von Chlor unter den Grenzwert der 17. BImSchV. Zur Adsorption von Schwermetallen und Dioxinen kann Aktivkohle (HOK) beige-mischt werden. Die erste Stufe des 2stufTAV, also das AV, ist in diesem Schema durch Wirbelschichtfeuerung und Additivförderer dargestellt, die zweite Stufe beinhaltet das Wiedereinbringen abgeschiedener Grobstäube nach Abhitze-kessel mit anschließendem Gewebefilter (Sorptionsfilter).

Die Emissionsminderungskonzepte unterscheiden sich deutlich in ihrem verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Aufwand (s. Emissionsfrachten und erforderlichen Additivmengen). Die Begründung hierfür liegt in den unterschiedlichen Schadstofffrachten der Brennstoffe und den gesetzlichen Anforderungen an den Emissionsschutz bei der Verbrennung der Brennstoffe. Die Mehrkosten einer Abfallverbrennung können allerdings durch die spezielle Kosten- und Erlösstruktur dieses Brennstoffes gedeckt werden. So bringt der Brennstoff Abfall (derzeit noch) Geld in Form der Entsorgungsgebühr mit in den Prozess. Zusätzliche Erlöse aus dem Strom- und Wärmeverkauf erhöhen die Wirtschaftlichkeit.

Der derzeitige Kenntnisstand zur Emissionsminderung an Festbrennstoffen in der SWSF resultiert aus den Ergebnissen der durchgeführten Testreihen an der Forschungsanlage DN 400. Im nächsten Schritt werden diese Resultate im praktischen Dauertest verifiziert werden müssen.

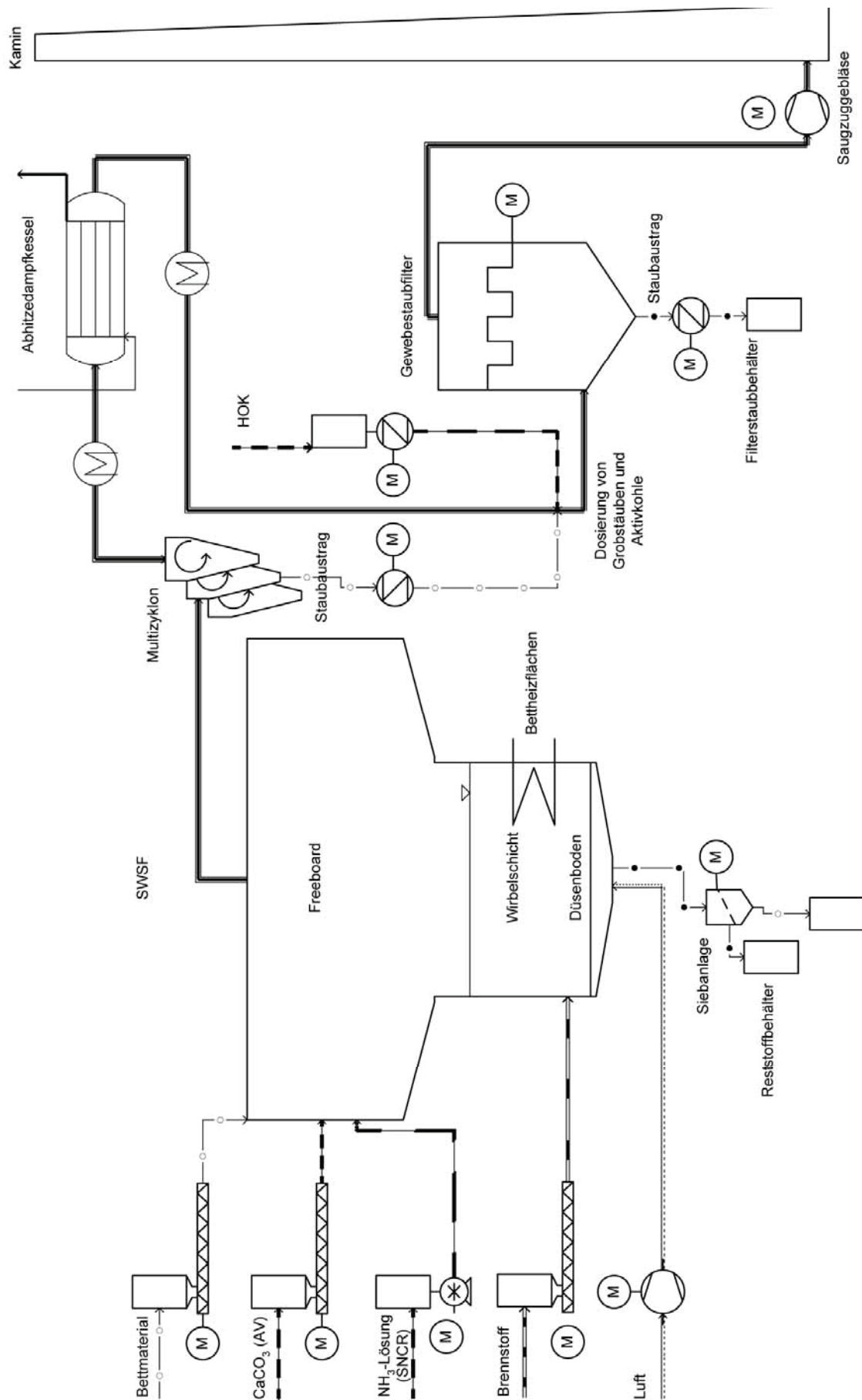


Abbildung 4-1: Emissionsminderung eines SWSF-Kessels zur EBS-Verbrennung (Schema)

5 Zusammenfassung

Landwirtschaftliche Reststoffe sowie kommunale und gewerbliche Abfälle sind Energieträger. Sie bieten eine erhöhte Unabhängigkeit von den international stark nachgefragten, fossilen Brennstoffen - also die Diversifizierung der Energieversorgung. Ihre attraktiven Eigenschaften, hinsichtlich Nachhaltigkeit und CO₂-Neutralität sowie dem großen Potential der lokalen Nutzung der Kraft-Wärme-Kopplung, können mit dezentralen Feuerungsanlagen genutzt werden. Die Minderung von Emissionen bei der Nutzung dieser Festbrennstoffe ist für dezentrale Anlagen kleiner Leistung eine wirtschaftliche Herausforderung. Effiziente und einfache Lösungen zur Rauchgasreinigung sind deshalb eine zwingende Anforderung an ein Emissionsminderungskonzept für diesen Leistungsbereich.

In der vorliegenden Arbeit werden die Entstehungsmechanismen und die Beeinflussbarkeit von Emissionen untersucht, die bei Nutzung dieser Brennstoffe in einer Stationären Wirbelschichtfeuerung (SWSF) auftreten. Die Hochtemperatur-Korrosion - ein häufiges Phänomen in Abfallverbrennungsanlagen - steht in engem Zusammenhang mit der Emissionsfracht eines Rauchgases. Untersuchungen zur Minderung dieses Korrosionstyps stellen den zweiten thematischen Teil der Arbeit. Zur Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes als Grundlage der Berechnung von Emissionsströmen, erforderlichen Additivmengen und Verfahrenswirkungsgraden wird ein Berechnungsverfahren eingeführt, das eine online-Bestimmung des Rauchgasvolumens ohne die Laboranalyse (Elementaranalyse, Wasser- und Ascheanteil) aus den Rauchgaskonzentrationen O_{2,tr}, O_{2,f} und CO_{2,tr} ermöglicht.

Zu unterscheiden sind grundsätzlich Emissionen, die durch die Betriebsführung einer Feuerung beeinflusst werden können (CO, C_{org}, NO_x) und solche, die durch den Feuerungsbetrieb unbeeinflusst durch zusätzliche Maßnahmen gemindert werden müssen (SO₂ und HCl). Das Kapitel „Grundlagen“ zeigt den Stand von Wissen und Technik zur Emissionsentstehung und -minderungsverfahren für den kleinen Leistungsbereich.

Die Betriebsweise der SWSF DN 400 am LS Umwelttechnik unterscheidet sich vom Stand der Technik bei Wirbelschichtfeuerungen und ist Teil des Emissionsminderungskonzeptes. Sie ermöglicht eine wählbare, niedrige Verbrennungstemperatur sowie ein kontrolliertes und einheitliches Temperaturprofil über die gesamte Wirbelschicht und das Freeboard. Dies wird durch den Brennstoffeintrag am unteren Ende des Wirbelbettes erreicht. Beim vertikalen Durchwandern des Wirbelbettes finden die Teilschritte des Verbrennungsprozesses am Brennstoffkorn statt. Dieser Prozess ist im Idealfall bei Erreichen der Bettoberfläche abgeschlossen. Durch die resultierende Forcierung der Verbrennungsreaktion im Wirbelbett kann die Ausbildung einer Flammenfront verhindert werden. Diese Betriebsphilosophie führt zu einer emissionsarmen, flammenlosen Verbrennung.

CO und C_{org} werden durch die ausgeprägte Turbulenz und den guten Wärmeübergang im Wirbelbett günstig beeinflusst und bedürfen in der SWSF keiner gesonderten Behandlung. Die bekannten Zusammenhänge von Rauchgasverweilzeit und der Brennkammertemperatur auf die CO-Emissionen werden durch Messungen bestätigt. Die flammenlose Verbrennung bei niedrigen Temperaturen in der SWSF ermöglicht die Vermeidung thermischer und prompter

NO_x . Eine (optionale) Wärmeauskopplung aus dem Wirbelbett mit Bettheizflächen führt zur Verkleinerung des Luftverhältnisses und resultiert aus der Minderung der brennstoffstämmigen NO_x . Dies stellt ein primäres Emissionsminderungsverfahren für NO_x dar (LEA-Verfahren). Simultan wird so der Abgasverlust verkleinert und der Anlagenwirkungsgrad erhöht. Im untersuchten Verbrennungsluftüberschuss ($\text{O}_{2,\text{tr}} = 3,5 \dots 14 \%$, $T = \text{konst.}$) kann keine Erhöhung der kohlenstoffstämmigen Emissionen festgestellt werden. Vergleichbare Wirkungen anstelle einer Wärmeauskopplung aus dem fluidisierten Bett können mit einer Rezirkulation von sauberem, kaltem Abgas vom Prozess-Ende in die Wirbelschicht erreicht werden.

Die Arbeit weist auf eine vom Wirbelbettvolumen abhängige, kritische Brennstoffbelastung hin, oberhalb derer die Einhaltung des angestrebten, konstanten Temperaturprofils erschwert oder unmöglich wird. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss der Brennstoffeigenschaften (Korngröße, Brikkettierung) und der Höhe der Ruheschüttung des Wirbelbettes diskutiert. Die Ergebnisse der Testreihen können zur Analyse und Optimierung der betriebsbedingten Emissionen einer gewerblichen Feuerung dieses Typs herangezogen werden.

Bei Verzicht auf indirekte Brennraumkühlung durch Bettheizflächen (LEA-Verfahren) oder bei stickstoffreichen Brennstoffen sind höhere Entstickungsgrade notwendig. Hier kann das SNCR-Verfahren eingesetzt werden. Die Reduktion der NO_x kann im Freeboard der SWSF durch Dosierung von Ammoniak-Lösung durchgeführt werden. Die Testreihe zeigt eine negative Beeinflussung des Verfahrens bei zu großer Nähe zum Wirbelbett. Der Einfluss von Tropfengröße und Verweilzeit des Reduktionsmittels im Reaktor auf den Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens spricht für eine Optimierung des Dosiersystems.

Durch die Kontrolle des Temperaturprofils in der SWSF können temperaturempfindliche Reaktionen, wie die Einbindung der sauren Schadgase SO_2 und HCl im Additivverfahren (AV), direkt im Wirbelbett durchgeführt werden. Im Rahmen kleiner Feuerungen kann dies eine wirtschaftliche Variante zur Emissionsminderung sein. Die Testreihen belegen, dass mit Kalkstein eine 100 %ige Rauchgasentschwefelung in der SWSF möglich ist, für HCl aber eine Einbindungsgrenze bei 60 % aufgrund der Temperatur besteht. Zur grenzwertkonformen HCl -Minderung wird die Erweiterung des AV zu einem zweistufigen Trocken-Absorptionsverfahren (2stufTAV) anhand einer Testreihe untersucht. Die in der SWSF erzeugten, nicht vollständig umgesetzten, flugfähigen Kalkstäube können demnach im Filterkuchen eines nachgeschalteten Gewebefilters bei niedrigen Rauchgastemperaturen zur einer ausreichenden HCl -Minderung genutzt werden. Zur Realisierung ist eine strömungstechnische Optimierung der Staubkonvektion im peripheren Rauchgaskanal und gegebenenfalls die zusätzliche Dosierung abgeschiedener Grobstäube (Kesselaschen) im Flugstromverfahren bzw. Trocken-Sprühabsorption vor Gewebefilter notwendig. Durch das 2stufTAV kann Schwefel bei hohen und Chlor bei niedrigen Temperaturen entsprechend ihrer optimalen Einbindungstemperaturen neutralisiert werden. Die SWSF stellt nach diesem Konzept selbsttätig die gewünschte Menge Additiv für die zweite Absorptionsstufe her. Eine Verfahrenskombination, die auch wirtschaftlich vielversprechend erscheint.

Durch die Verwendung von Kalkstein findet die Verbrennung in einem CaO -reichen Wirbelbett statt. Die Tests zeigen eine brennstoffspezifische, signifikante Erhöhung von Oxidationsreaktionen, die bei CO zu einer Minderung und bei NO_x zur Erhöhung des Emissionsniveaus führen. Dies muss bei Anwendung des AV berücksichtigt werden. Die katalytische Wirkung beschleunigt also Verbrennungsreaktionen im Wirbelbett und kann auf diesem Weg auch bei

niedrigen Verbrennungstemperaturen ein „Umkippen“ des Temperaturprofils hin zu einem heißen Freeboard verhindern. Die Nutzung dieses Effektes kann bei der Umsetzung von Brennstoffen mit niedrig schmelzenden Aschen bei niedrigen Verbrennungstemperaturen genutzt werden. Hinsichtlich des gewünschten Temperaturprofils kann in gewissem Umfang eine leistungssteigernde Wirkung durch das katalytisch wirksame CaO notiert werden.

Resultierend aus den Ergebnissen der durchgeführten Testreihen werden zwei allgemeine Emissionsminderungskonzepte für eine Biomasseverbrennung (nach TA Luft 2002) mit dem Brennstoff Rapsextraktionsschrot und eine Abfallverbrennung (nach 17. BImSchV) mit dem Brennstoff EBS (hochkalorische Sortierreste aus Siedlungsabfällen) vorgestellt. Die vorgeschlagenen Minderungsverfahren und die ermittelten erforderlichen Additivmengen der theoretischen 5 MW-Anlagen können Grundlage eines Wirtschaftlichkeitsvergleiches sein, zeigen aber auch die Unterschiede der Brennstoffe und der emissionsschutzrechtlichen Anforderungen auf.

Die alternative Betriebsweise der SWSF ermöglicht in Kombination mit dem AV ein SO₂-freies Rauchgas am Ende der Feuerung. Der Grund ist die hohe Turbulenz von Additivstäuben und Rauchgas in der Feuerung und die mäßige, einheitliche Verbrennungstemperatur, die eine schonende Kalzinierung ohne Versinterung und die vollständige SO₂-Einbindung ermöglichen. Die Verhinderung der Sulfatierung chloridhaltiger Beläge auf Rohrbündel-Wärmeübertragern durch ein SO₂-freies Rauchgas steht im Gegensatz zu derzeit angewendeten Verfahren zur HT-Korrosionsminderung. Die qualitativen Untersuchungen exponierter Korrosionstestflächen mit Hilfe der Feinstrukturanalyse zeigen die Vermeidung der korrosiven Belagssulfatierung durch SO₂-freies Rauchgas. Die charakteristische Belagsschichtung dieses Korrosionstyps konnte nicht wieder gefunden werden. Diese vielversprechenden Ergebnisse zeigen einen neuen Ansatz zur HT-Korrosionsminderung. Das Potential der vollständigen Direktentschwefelung zur HT-Korrosionsminderung muss im nächsten Schritt durch Langzeittests bestätigt werden.

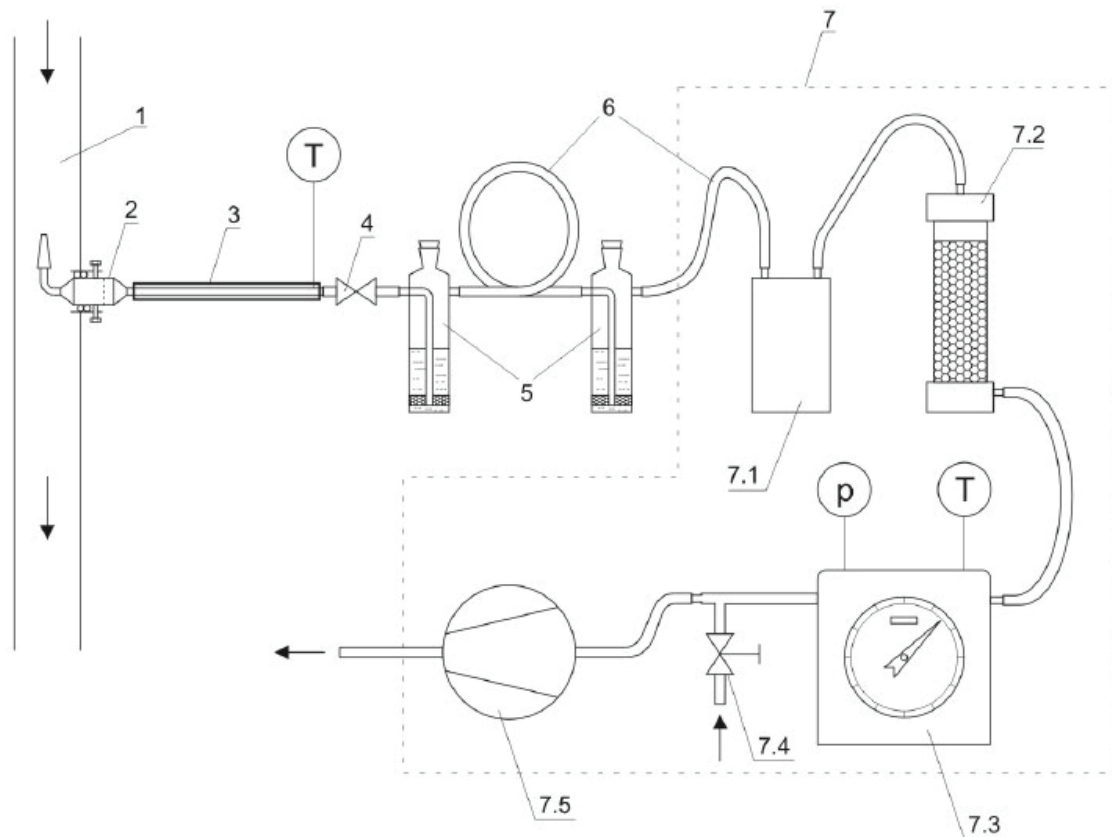
Übersicht der Messstellen der SWSF DN 400

Stand: Juni 2008

Messtelle	Kurzzeichen	Messverfahren	Einheit
Temperatur Düsenboden	TIR 101	thermoelektrisch, TC	°C
2. Temperatur Reaktor	TIR 102	thermoelektrisch, TC	°C
3. Temperatur Reaktor	TIR 103	thermoelektrisch, TC	°C
4. Temperatur Reaktor	TIR 104	thermoelektrisch, TC	°C
5. Temperatur Reaktor	TIR 105	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Freeboard	TIR 106	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Rauchgas (ZIROX)	TIR 107	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Rauchgas nach Zyklon	TIR 108	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Rauchgas vor W1	TIR 109	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Rauchgas zwischen WÜ	TIR 110	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Rauchgas nach W2	TIR 111	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Luft nach Vortex	TIR 121	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Luft zwischen WÜ	TIR 122	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Luft vor Düsenboden	TIR 123	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Luft nach W1	TIR 132	thermoelektrisch, TC	°C
Temperatur Brenngas vor Düsenboden	TIR 133	thermoelektrisch, TC	°C
Differenzdruck über Wirbelschicht	PDIR 201	piezoelektrisch	kPa
Druck nach Vortex	PIR 221	piezoelektrisch	kPa
Druck am Düsenboden	PIR 223	piezoelektrisch	kPa
Volumenstrom Luft (VORTEX)	FIR 321	Auswertung von Wirbeln n. Störung	m³/h
Konzentration O _{2, feucht} (ZIROX)	QIR 401	elektrochemisch, Feststoffelektrolyt	%
Konzentration O _{2, trocken}	QIR 402	paramagnetisch	%
Konzentration CO ₂	QIR 403	fotometrisch, NDIR	%
Konzentration CO	QIR 404	fotometrisch, NDIR	ppm
Konzentration NO	QIR 405	fotometrisch, NDIR	ppm
Konzentration NO ₂	QIR 406	fotometrisch, NDIR	ppm
Konzentration SO ₂	QIR 407	fotometrisch, NDIR	ppm
Konzentration C _{org}	QIR 408	fotometrisch, NDIR	ppm

Manuelle Methode zur Bestimmung von HCl (Probennahmeeinrichtung)

nach DIN EN 1911-1 (1998-07), Teil 1-3



- 1 Abgaskanal nach Zyklon
- 2 Absaugkopf mit Düse und Planfilter
- 3 beheizte Verbindungsleitung
- 4 Silikonschlauch mit Schlauchklemme
- 5 Waschflasche mit Filterfritte
- 6 Verbindungsschlauch (Überlaufschutz)

- 7 Staubmessgerät STE 4 mit Gasuhr
 - 7.1 Kondensatabscheider
 - 7.2 Patrone mit Trocknungsmittel
 - 7.3 Volumenmessgerät (Gasuhr) mit Temperatur- und Druckmesser
 - 7.4 Bypass mit Stellventil
 - 7.5 Pumpe

aus WEBERSINKE 2006 [48]

Fehlerbetrachtung zur Quantifizierung des Rauchgasvolumenstromes mit dem Rauchgasfaktor

Die Bestimmung des eingeführten Rauchgasfaktors ($f_{RG,f}$) erfolgt unter der Annahme, dass das Luftstickstoffvolumen konstant über den Verbrennungsprozess bleibt und unter Vernachlässigung der Schadgasanteile im Rauchgas, wie z. B. CO, C_{org}, NO_x, SO_x, HCl und brennstoffstämmiges N₂. Aufgrund der Bestimmung des Rauchgasstickstoffanteils ($N_{2,f\ RG}$) als Subtraktionsrest von 100 % führt dieser Schritt zu einer Überbewertung dieses Gasanteils (s. Gleichung i). Im Folgenden wird der Rauchgasfaktor nach Gleichung ii zu klein ermittelt.

$$N_{2,Rauchgas,f} = 1 - O_{2,f} - CO_{2,f} - H_2O$$

Gleichung i: Bestimmung des feuchten N₂-Anteils im Rauchgas

$$f_{Rauchgas,f} = \frac{N_{2,atmos.,f}}{N_{2,Rauchgas,f}}$$

Gleichung ii: Bestimmung des feuchten Rauchgasfaktors

Die Tabelle i zeigt typische Konzentrationen der vernachlässigten Gase am Beispiel der Rapsextraktionsschrotverbrennung. Die genannten Schadgase können, wenn sie messtechnisch erfasst werden, einfach in die Formel zur Berechnung des $N_{2,f\ RG}$ einbezogen werden (s. Gleichung iii).

Tabelle i: Beispielhafte Emissionen bei der Verbrennung von Rapsextraktionsschrot

CO	15	ppm	Messwert
C _{org}	0	ppm	Messwert
HCl	20	ppm	Messwert
NO	220	ppm	Messwert
NO ₂	22	ppm	Messwert
SO ₂	120	ppm	Messwert
N ₂ Brennstoff	1759	ppm	Berechnet
Summe	2156	ppm	Berechnet

$$N_{2,Rauchgas,f} = 1 - O_{2,f} - CO_{2,f} - H_2O - X$$

Gleichung iii: Berücksichtigung der Schadgase und des Brennstoff-N₂

Betrachtet man die vernachlässigten Gasanteile in Tabelle i, so fällt besonders der brennstoffstämmige N_2 -Anteil ($N_{2,f-Br}$) durch seinen hohen Wert auf. Da gerade dieser Wert sich jeder Messmethode entzieht, wird die folgende Fehlerbetrachtung für diesen Rauchgasanteil durchgeführt.

Zu einem idealisierten, „reinen“ Rauchgas, bestehend aus N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , wird schrittweise ein „Fehlervolumen“ über die Komponente X (hier: $X = N_{2,f-Br}$) in Gleichung iii zugemischt und die relative Änderung des Rauchgasfaktors ermittelt.

Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt die Abbildung i. Zu erkennen ist der (negative) Fehler ($\Delta f_{Rg,f}$), der mit dem vernachlässigten Gasanteil steigt. Mit der Annahme, dass sich aller Brennstoffstickstoff zu N_2 umsetzt, kann eine zusätzliche Abszisse mit dem Brennstoffstickstoffanteil dargestellt werden. So zeigt sich, dass für Rapsschrot mit 5 – 6 % Stickstoffanteil im Brennstoff der Rauchgasfaktor und damit der Rauchgasvolumenstrom maximal um 0,25 % unterbewertet wird. Ein Fehler der vernachlässigbar ist. Einfach lassen sich so summierte Gasanteile wie in Tabelle i oder Daten anderer Verbrennungsprozesse im Diagramm hinsichtlich der Ungenauigkeit bewerten.

Das Diagramm verdeutlicht auf seiner Ordinate die Fehlerentstehung. Durch die Vernachlässigung des brennstoffstämmigen N_2 wird der N_2 -Anteil im Rauchgas zu groß bewertet. Durch seinen reziproken Eingang bei der Berechnung des $f_{Rg,f}$ führt dies zu einem kleineren Rauchgasfaktor. Der Effekt nimmt mit steigendem Stickstoffanteil im Brennstoff zu, wie die beiden Graphen (inert N_2 -Anteil, gesamter N_2 -Anteil) in Abbildung i zeigen.

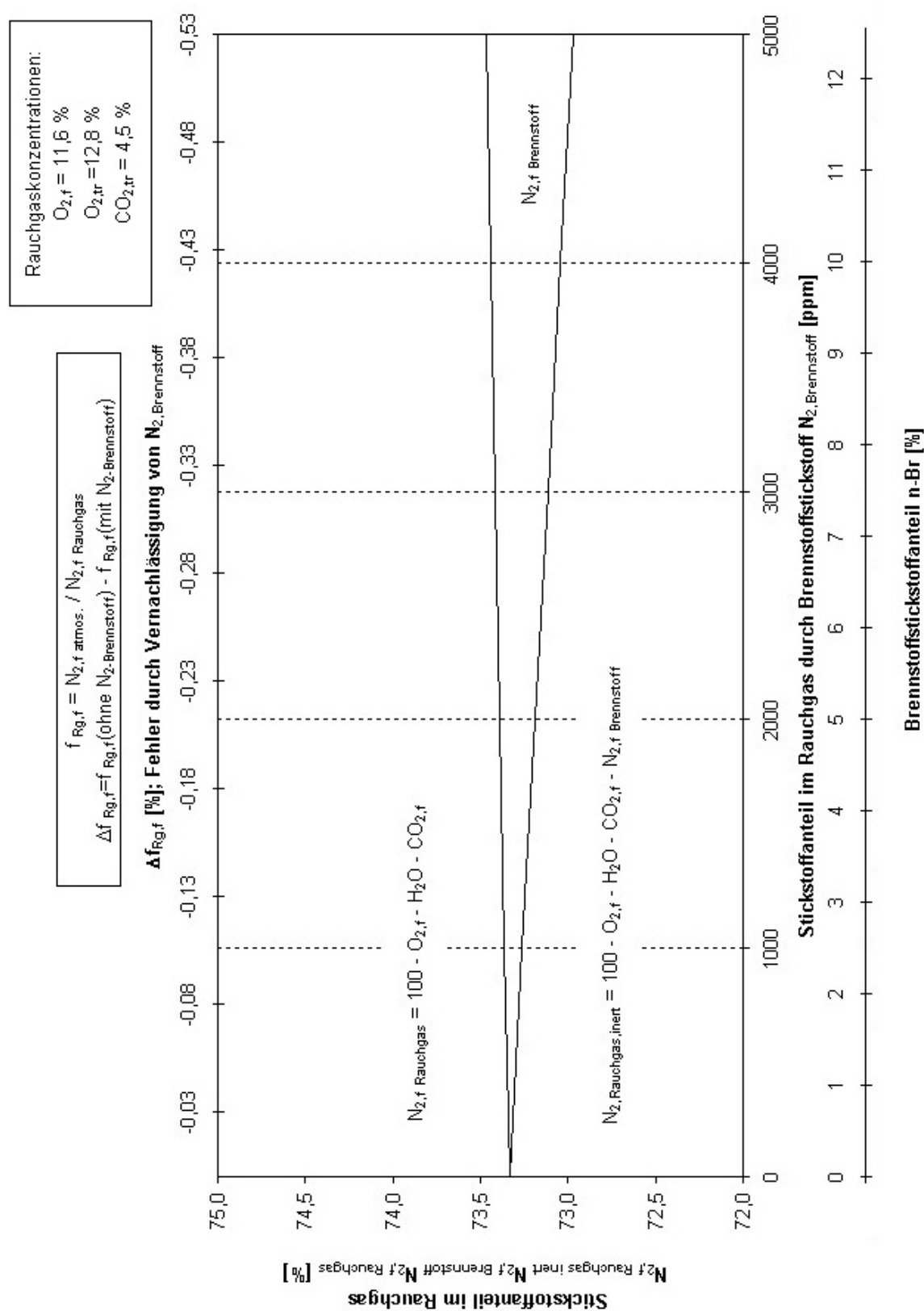


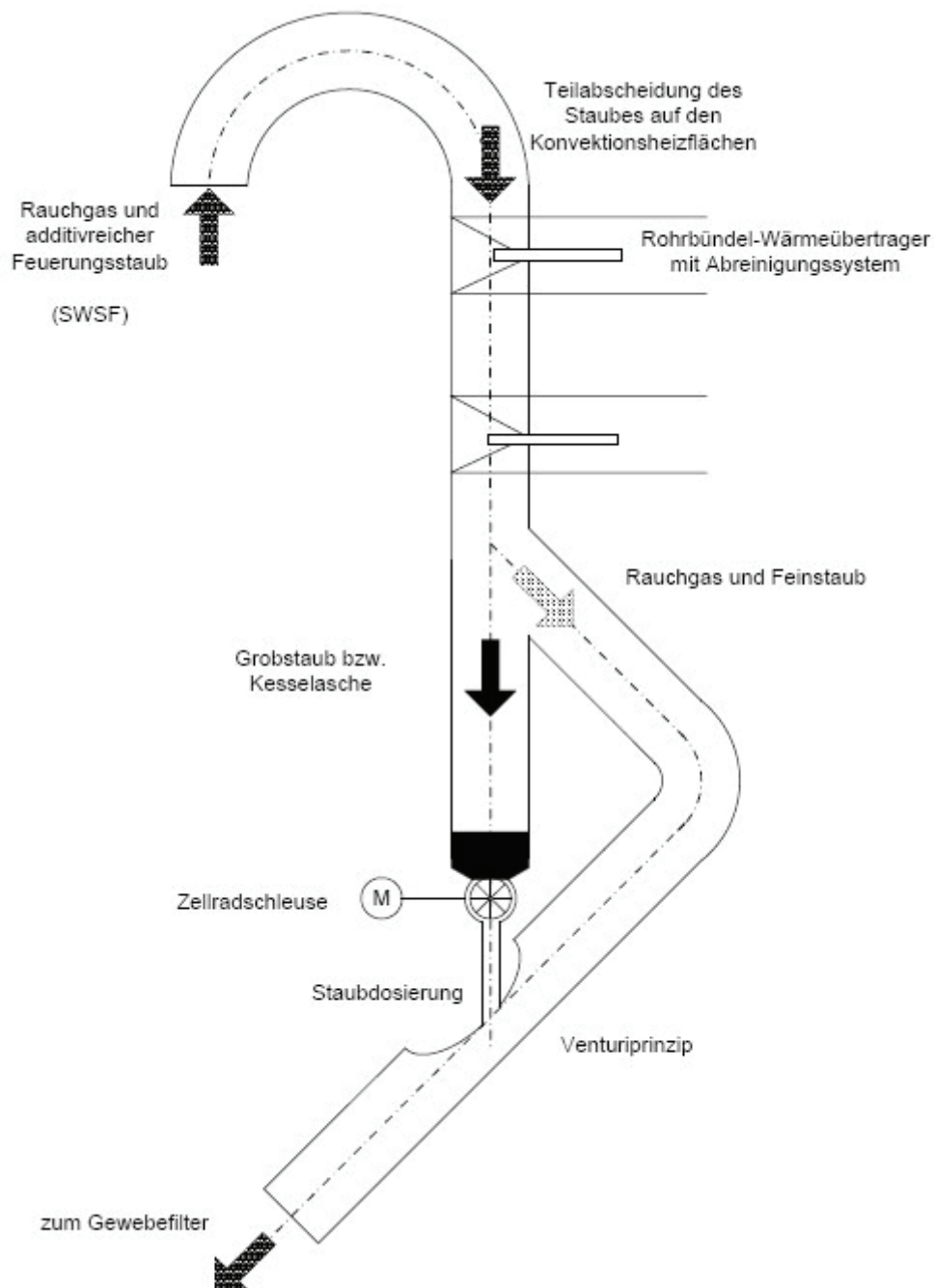
Abbildung i: Fehler durch Vernachlässigung des Stickstoffanteils aus Brennstoffstickstoff, Annahme 100-prozentige Umsetzung des Brennstoffstickstoffes zu N_2

Dosierung abgeschiedener Feuerungs-Grobstäube in das abgekühlte Rauchgas nach Wärmeauskopplung

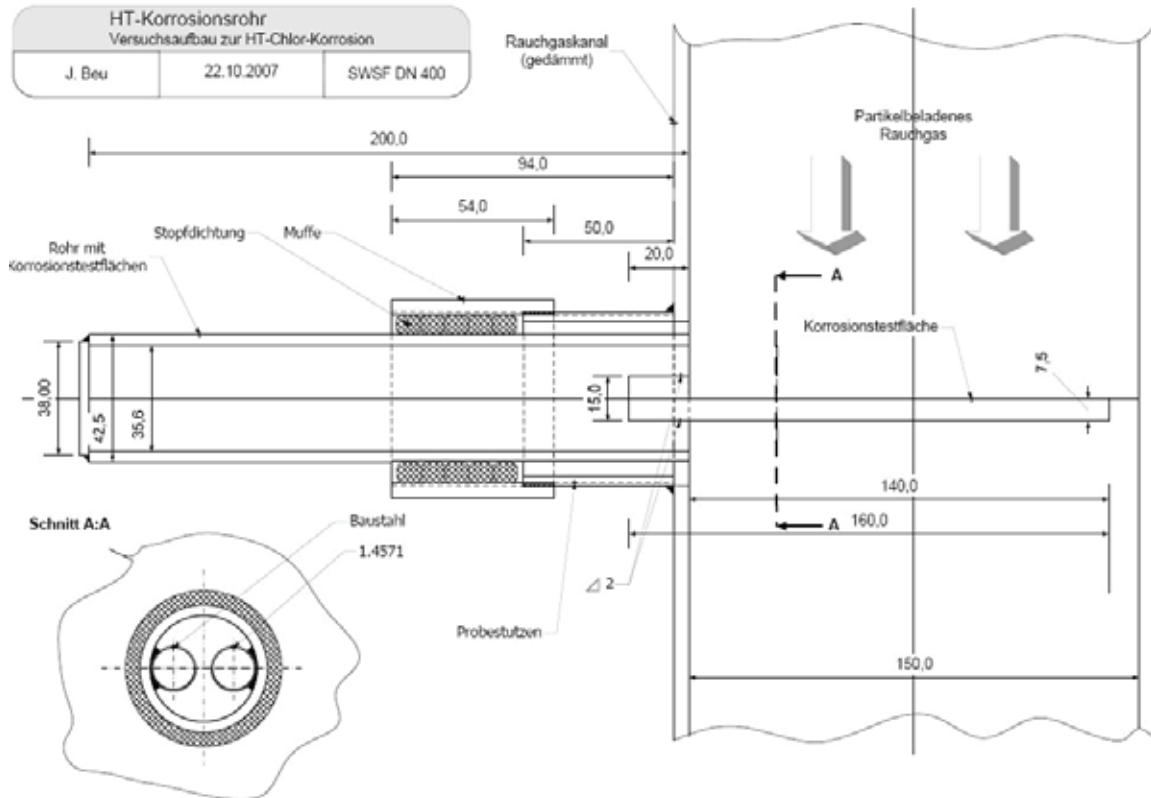
- 2. Stufe des 2stufTAV-

1. Staubabscheidung durch Fouling als Nebenwirkung der Wärmeauskopplung
2. Periodische Säuberung der Konvektionsheizflächen durch ein Abreinigungssystem
3. Fassung der Kesselaschen und kontinuierliche Dosierung in das Rauchgas mit Zellrad-schleusen

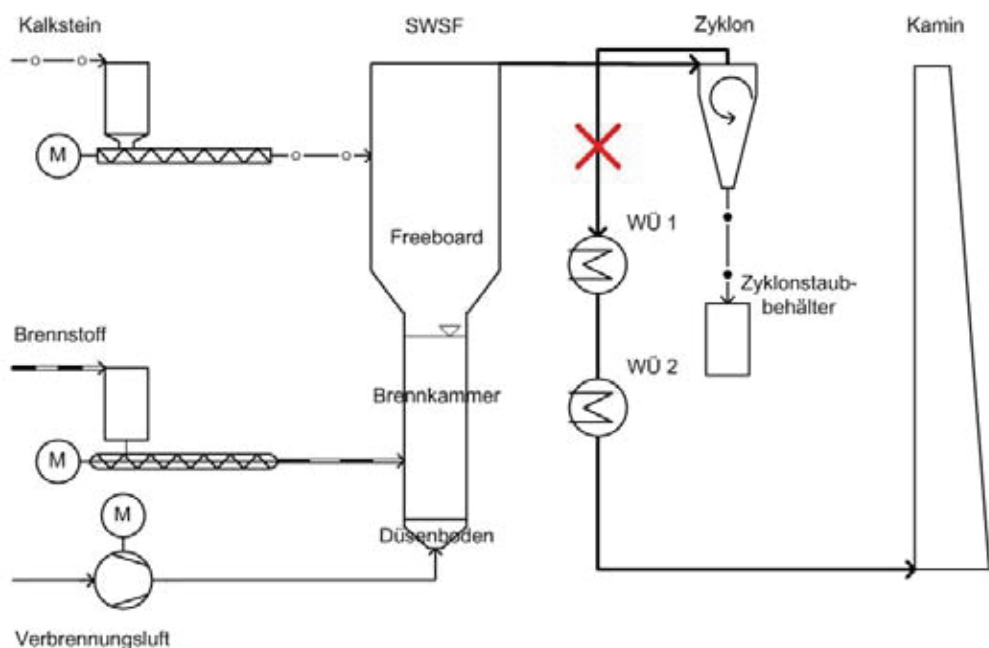
(Skizze)



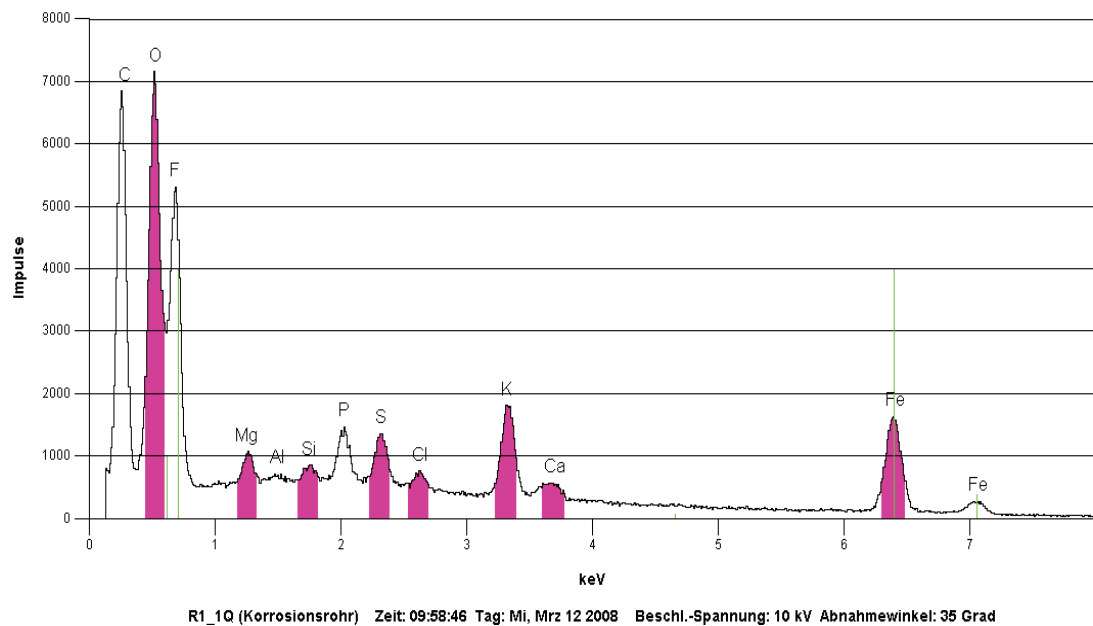
Konstruktionsskizze und Installation des Korrosionsrohres mit Korrosionstestflächen im Rauchgaskanal der SWSF nach Zyklonabscheider



Position des Korrosionsrohres im Gesamtanlagenschema



Identifizierte EDX-Spektren des Korrosionsrohres

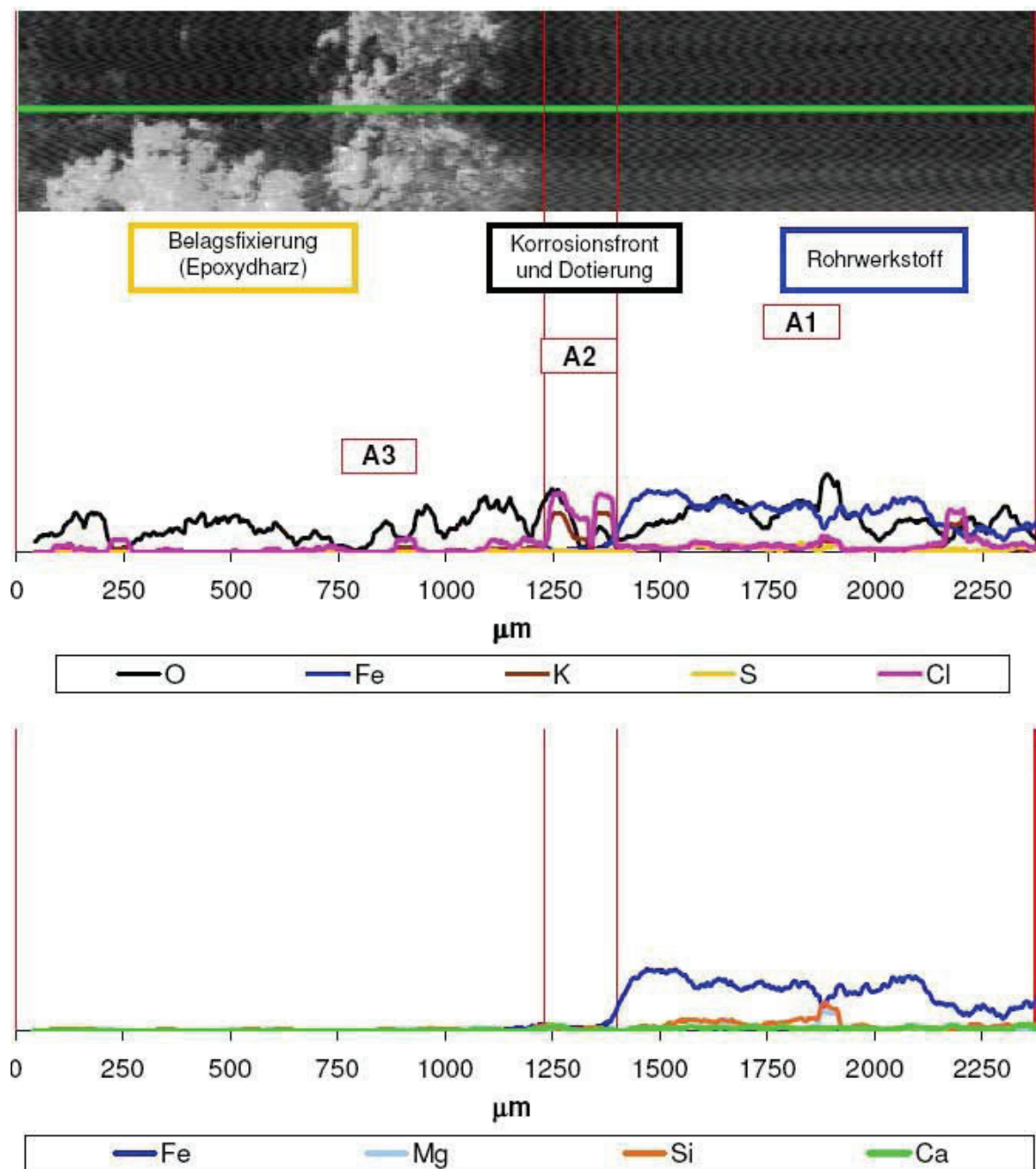


(zur Detektion im Linescan ausgewählte Elemente sind farblich hervorgehoben)

Die Abbildung zeigt die elementspezifischen Röntgenquanten der Gesamtprobe, die zur Auswahl der zu detektierenden Elemente für den Linescan vorab erstellt wird. Dazu werden die gemessenen Röntgenquanten als Impulse dargestellt und mit einer Elementbibliothek verglichen.

Der identifizierte Fluor-Peak (F) wird in der Analyse (s. Abschnitt 3.6.2) vernachlässigt, da Fluor durch die verwendeten Materialien: Brennstoff (Rapsschrot und PVC), Additiv (Kalkstein), Korrosionstestfläche (Baustahl), Dotierung (Kaliumchlorid) und Probenfixierung (Epoxydharz) ausgeschlossen werden kann. Von den grün eingezeichneten Linien des Eisens zeigt die Eisen-Linie unterhalb von 1 keV eine enge Nachbarschaft zum detektierten Fluor. Es handelt sich bei dem Fluor-Peak vermutlich um das Element Eisen, dessen Charakteristik durch die Zusammensetzung der Probenoberfläche (Querempfindlichkeiten) abweicht.

EDX-Spektren des Linescans vom Korrosionsrohr 2 (Lee-Seite)



EDX-Analyse des Schnittes durch das Korrosionsrohr 2; Lee-Seite

Die EDX-Analyse zeigt eine auf dem Rohrwerkstoff (A1) aufliegende Schicht aus Kaliumchlorid (A2), die vermutlich bei der Herstellung der Dotierung auf die Leeseite gelangte. Der Bereich A3 zeigt ohne besondere Signale die Epoxydharzfixierung der Probe. Die Analyse weist keine „Entmischung“ der Cl- und K-Signale aus, die als Korrosionsfront gedeutet werden können. Das KCl ist nicht sulfatiert.

Emissionen und erf. Additive: Rapsextraktionsschrot-Verbrennung - SWSF (5 MW)

(TA Luft 2002 Abschnitt 5.4.1.3 (Anlagen nach Nummer 1.3 der 4. BImSchV) Feuerungsleistung > 1 MW)

(Konzentrationsangaben im trockenen Zustand)

Parameter			
$\rho^0 \text{SO}_2$	kg/m ³ (N)	2,93	Normdichte
$\rho^0 \text{NO}_2$	kg/m ³ (N)	2,05	Normdichte
$\rho^0 \text{HCl}$	kg/m ³ (N)	1,63	Normdichte
M_{SO_2}	kg/kmol	64	Molare Masse
M_{SO_4}	kg/kmol	96	Molare Masse
M_{CaCO_3}	kg/kmol	100	Molare Masse
M_{CaO}	kg/kmol	56	Molare Masse
M_{CaSO_4}	kg/kmol	136,1	Molare Masse
M_{CaCl_2}	kg/kmol	111	Molare Masse

Brennstoff			
$H_{u,Br}$	kJ/kg	18.008	Heizwert des Brennstoffes
a	kg/kg	0,1075	Ascheanteil des Brennstoffes
SO_2^*	g/kg Br	10,66	spezifische SO_2 -Emission
HCl^*	mg/kg	311	spezifische HCl-Emission
$\text{NO}_x(\text{O}_{2,tr}) = a \cdot \text{O}_{2,tr} + b$			Kennlinie der NO_x -Emission in der SWSF
a	ppm/%	34,06	(flammenlose Verbrennung, $T_{\text{Bett}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$,
b	ppm	-99,3	vorwiegend brennstoffstämmige NO_x)
$\text{NO}_x(\text{O}_{2,tr} \text{ "adiabat"})$	ppm	377	theoretische NO_x bei adiabater Verbrennung
$V_{\text{RG},f}(\text{O}_{2,tr})$	m ³ (N)/kg	6,72	spezifisches, feuchtes Rauchgasvolumen
H_2O (4,95 % $\text{O}_{2,tr}$)	%	11,95	Wasserdampfanteil im Rauchgas

SWSF-Kessel			
m'_{Br}	kg/h	1.006	(%)
Q'_{Br}	kW	5.031	98,5
Q'_F	kW	5.106	100,0
$\text{O}_{2,tr}$	%	4,8	
H_2O	%	12,06	
T_{SWSF}	$^\circ\text{C}$	855	
$V'_{\text{RG},f}$	m ³ (N)/h	6.756	

Kraft-Wärme-Kopplung			
P_{el}	kW	464	9,1
Q'_{Nutz}	kW	3.792	74,3
Q'_{Abgas}	kW	659	12,9
$T_{\text{RG,Kesselende}}$	$^\circ\text{C}$	250	

Emissionen und Minderung

Gesamtstaub			
Asche	kg/h	108	
Bettaustrag	kg/h	9	(bei $w^0 = \text{konst}$; Betaustrag $\sim V'_{\text{RG},f}$)
Additiv, kalziniert	kg/h	5,65	(100%e Kalzinierung)
Additiv (Sulfatanteil)	kg/h	11,04	(ohne Berücksichtigung der Chloride)
$m'_{\text{Gstaub, unbeeinflusst}}$	kg/h	133,87	
Gesamtstaub, unbeeinflusst	g/m ³ (N) 11 % $\text{O}_{2,tr}$	10,76	theoretischer Wert ohne Abscheidung von Grobstäuben im Kessel oder Rauchgaskanal
m'_{Gstaub}	kg/h	0,48	Massenstrom bei grenzwertiger Emission
$(V'_{\text{Lut}} \text{ (DN 400)})$	m ³ /h	143,15	Daten zum Gesamtstaubaustrag in der SWSF 0,2 MW
$V'_{\text{RG},f}$	m ³ (N)/h	204	
w^0	m/s	1,70	
u	-	5,67	
$m'_{\text{Bettaustrag}}$	kg/h	0,27)

Emissionen und Minderung**Schwefeldioxid**

$SO_{2,max}$	mg/m ³ (N)	2.338	($SO_{2,max}$)
$O_{2,tr}$	%	4,8	($SO_{2,max}$)
$SO_{2(O_2tr)}$	mg/m ³ (N)	1.803	($SO_{2,max}$)

$SO_{2,unbeeinflusst}$	mg/m ³ (N)	1.806	(mit SO_2^*)
$SO_{2,unbeeinflusst}$	mg/m ³ (N) 11% $O_{2,tr}$	1.115	(mit SO_2^*)
$m'_{SO_2,unbeeinflusst}$	kg/h	10,73	

Grenzwert TA Luft 2002	mg/m ³ (N) 11% $O_{2,tr}$	350	
Grenzwert TA Luft 2002	mg/m ³ (N) $O_{2,tr}$	567	(bei realisierter $O_{2,tr}$ -Konzentration)
m'_{SO_2} (Grenzwert)	kg/h	3,37	bei grenzwertiger Emission

erford. Minderungsgrad

%

68,6

erford. Ca/S

mol/mol

0,6

Minderung lt. Kennlinie

%

68,6

 SO_2 -Einbindung mit AV (Kalkstein) 850 °C $f(x)=A1*(1-EXP(-A2*x))$

n'_{SO_2}	kmol/h	0,17	A(1) = 99,99
erford. m'_{CaCO_3}	kg/h	10,09	A(2) = 1,92
erford. $CaCO_3^*$	kg/kg Br	0,010	

Kohlenmonoxid

CO	mg/m ³ (N) 11% $O_{2,tr}$	25	
$O_{2,tr}$	%	4,8	
CO	mg/m ³ (N)	41	
$m'_{CO,unbeeinflusst}$	kg/h	0,24	
m'_{CO}	kg/h	2,41	bei grenzwertiger Emission

Stickoxide

$NO_x(O_{2,tr})$	ppm	64	
$NO_x(O_{2,tr})$	mg/m ³ (N)	132	
$NO_x(O_{2,tr})$	mg/m ³ (N) 11% $O_{2,tr}$	81	
$m'_{NO_x,unbeeinflusst}$	kg/h	0,78	
m'_{NO_x}	kg/h	3,85	bei grenzwertiger Emission

Chlor

HCl	mg/m ³ (N)	53	
HCl	mg/m ³ (N) 11% $O_{2,tr}$	32	
$m'_{HCl,unbeeinflusst}$	kg/h	0,31	
m'_{HCl}	kg/h	0,29	bei grenzwertiger Emission

Emissionen und erf. Additive: EBS-Verbrennung - SWSF (5 MW)

(17. BImSchV 2003)

(Konzentrationsangaben im trockenen Zustand)

Parameter			
p^{SO_2}	kg/m ³ (N)	2,93	Normdichte
p^{NO_2}	kg/m ³ (N)	2,05	Normdichte
p^{HCl}	kg/m ³ (N)	1,63	Normdichte
M_{CaCO_3}	kg/kmol	100	Molare Masse
M_{SO_2}	kg/kmol	64	Molare Masse
M_{NH_3}	kg/kmol	17	Molare Masse
$M_{NO_2(NO_2)}$	kg/kmol	46	Molare Masse
M_{HCl}	kg/kmol	36,5	Molare Masse

Brennstoff			
$H_{u,Br}$	kJ/kg	17,356	Heizwert des Brennstoffes
a	kg/kg	0,2151	Ascheanteil des Brennstoffes
SO_2^*	g/kg Br	14,63	spezifische SO_2 -Emission
HCl^*	mg/kg	8,328	spezifische HCl-Emission
$NO_{x,(O_{2,tr})} = a \cdot O_{2,tr} + b$			Kennlinie der NO_x -Emission in der SWSF
a	ppm/%	18,86	(flammenlose Verbrennung, $T_{Bett} = 850 \text{ } ^\circ\text{C}$,
b	ppm	-59,2	vorwiegend brennstoffstammige NO_x)
$NO_{x,(O_{2,tr}^{\text{adiabat}})}$	ppm	206	theoretische NO_x bei adiabater Verbrennung
$V_{Rg,t}(O_{2,tr})$	m ³ (N)/kg	11,08	spezifisches, feuchtes Rauchgasvolumen
$H_2O(14,55 \% O_{2,tr})$	%	9,73	Wasserdampfanteil im Rauchgas

SWSF-Kessel			
m_{Br}^*	kg/h	1.038	(%)
Q'_{Br}	kW	5.003	97,4
Q'_F	kW	5.138	100,0
$O_{2,tr}$	%	11,0	
H_2O	%	8,63	
T_{SWSF}	$^\circ\text{C}$	855	
$V_{Rg,t}$	m ³ (N)/h	11.496	

Kraft-Wärme-Kopplung			
P_{el}	kW	413	8,0
Q'_{Nutz}	kW	3.377	65,7
Q'_{Abgas}	kW	1.110	21,6
$T_{Rg,Kesselende}$	$^\circ\text{C}$	250	

Emissionen und Minderung			
Gesamtstaub			
Asche	kg/h	223	
Bettaustrag	kg/h	15	(bei $w^0 = \text{konst}$; Betaustrag $\sim V_{Rg,t}$)
Additiv, kalziniert	kg/h	21	
+ Additiv-Sulfatanteil	kg/h	22	
+ Additiv-Chloridanteil	kg/h	6,43	(Substr. des O aus CaO in diesem Term)
		238,73	theoretischer Wert ohne Abscheidung von Grobstäuben im Kessel oder Rauchgaskanal
$m_{\text{Staub,unbeeinflusst}}^*$	kg/h		
Gesamtstaub _{unbeeinflusst}	g/m ³ (N) 11 % $O_{2,tr}$	18,97	
Grenzwert 17. BImSchV	mg/m ³ (N) 11 % $O_{2,tr}$	10	
Grenzwert 17. BImSchV	mg/m ³ (N)	10	bei realisierter $O_{2,tr}$ -Konzentration
$m_{\text{GStaub,unbeeinflusst}}^*$	kg/h	0,11	Massenstrom bei grenzwertiger Emission
$(V'_{\text{Luft}} (\text{DN 400}))$	m ³ /h	143	
$V_{Rg,t}$	m ³ (N)/h	204	Daten zum Gesamtstaubaustrag in der
w^0	m/s	1,70	SWSF 0,2 MW
u	-	5,67	
$m_{\text{Bettaustrag}}^*$	kg/h	0,27)

Emissionen und Minderung**Schwefeldioxid**

SO _{2,max}	mg/m ³ (N)	3,037	(SO _{2,max})
O _{2,tr}	%	11,0	(SO _{2,max})
SO _{2(O2tr)}	mg/m ³ (N)	1,446	(SO _{2,max})
SO _{2,unbeeinflusst}	mg/m ³ (N)	1,446	(mit SO ₂ *)
SO _{2,unbeeinflusst}	mg/m ³ (N) 11% O _{2,tr}	1,446	(mit SO ₂ *)
m ^{SO2,unbeeinflusst}	kg/h	15,19	
Grenzwert TA Luft 2002	mg/m ³ (N) 11% O _{2,tr}	50	
Grenzwert TA Luft 2002	mg/m ³ (N) O _{2,tr}	50	(bei realisierter O _{2,tr} -Konzentration)
m ^{SO2} (Grenzwert)	kg/h	0,53	Massenstrom bei grenzwertiger Emission
n ^{SO2} (Grenzwert)	kmol/h	0,01	
erford. Minderungsgrad	%	96,54	
erford. Ca/S	mol/mol	1,8	SO ₂ -Einbindung mit AV (Kalkstein) 850 °C
Minderung lt. Kennlinie	%	96,54	f(x)=A1*(1-EXP(-A2*x))
n ^{SO2,unbeeinflusst}	kmol/h	0,24	A(1) = 99,99
erford. m ^{CaCO3}	kg/h	41,54	A(2) = 1,92
erford. CaCO ₃ *	kg/kg Br	0,040	

Kohlenmonoxid

CO	mg/m ³ (N) 11% O _{2,tr}	9	
O _{2,tr}	%	14,6	
CO	mg/m ³ (N)	6	
m ^{CO,unbeeinflusst}	kg/h	0,06	
m ^{CO}	kg/h	0,53	Massenstrom bei grenzwertiger Emission

Stickoxide

NO _x (O _{2,tr})	ppm	148	
NO _x (O _{2,tr})	mg/m ³ (N)	304	
NO _x (O _{2,tr})	mg/m ³ (N) 11% O _{2,tr}	304	
m ^{NOx,unbeeinflusst}	kg/h	3,20	
Grenzwert 17. BImSchV	mg/m ³ (N) 11% O _{2,tr}	200	
Grenzwert 17. BImSchV	mg/m ³ (N)	200	bei realisierter O _{2,tr} -Konzentration
m ^{NOx}	kg/h	2,10	Massenstrom bei grenzwertiger Emission
erford. DeNO _x	%	34,3	Entstickungskennlinie SNCR
Red./NO _x	mol/mol	1,2	Harnstoff 5,5% (850 °C)
DeNO _x lt. Kennlinie	%	34,3	f(x)=A1*(1-EXP(-A2*x))
X _{NH3}	%	0,245	A(1) = 216,11
m ^{NH3-Lsg}	kg/h	5,77	A(2) = 0,14
NH ₃ -Lsg*	kg/kg Br	0,01	

Chlor

HCl	mg/m ³ (N)	823	
HCl	mg/m ³ (N) 11% O _{2,tr}	823	
m ^{HCl,unbeeinflusst}	kg/h	8,65	
n ^{HCl,unbeeinflusst}	kmol/h	0,24	
Grenzwert 17. BImSchV	mg/m ³ (N) 11% O _{2,tr}	10	bei realisierter O _{2,tr} -Konzentration
Grenzwert 17. BImSchV	mg/m ³ (N)	10	Massenstrom bei grenzwertiger Emission
m ^{HCl}	kg/h	0,11	Massenstrom bei grenzwertiger Emission
erford. Minderungsgrad	%	98,79	

Simultane Schwefel- und Chlor-Einbindung; Gemeinsamer Stöchiometriefaktor

Ca/(S+0,5Cl)	mol/mol	1,17	
Ca/S	mol/mol	1,75	Stöchiometrieverhältniss für S-&Cl-Minderung
Ca/(0,5Cl)	mol/mol	1,55	theor. Stöchiometrieverh.(ohne Berücksichtigung v. Chlor)
Ca/(S+0,5Cl)	mol/mol	1,5	theor. Stöchiometrieverh. (-nCaSO ₄)
Ca/S	mol/mol	2,25	gewählt
Ca/(0,5Cl)	mol/mol	1,99	entspricht
m ^{CaCO3}	kg/h	37,38	entspricht
CaCO ₃ *	kg/kg Br	0,04	

Zur Berechnung von Emissionen und Additivmengen

Die gewünschten Nutzenergieleistungen (Elektrizität und Dampf) bestimmen die Größe des Dampferzeugers. Über die Bilanzierung von Dampferzeuger und Feuerung kann die Brennstoffleistung der Feuerung - als Grundlage der Emissionsberechnungen - iterativ bestimmt werden.

Die gemessenen Emissionen der Brennstoffe in den Testreihen mit der Forschungsanlage werden entsprechend der Sauerstoffkonzentration für die modellierte Feuerung umgerechnet. Diese Verdünnungsrechnung entspricht den bekannten Zusammenhängen des *Oswald-Diagramms*. Zur Quantifizierung der Emissionen ist die Kenntnis der Rauchgasmenge und der Wasserdampfanteil im Rauchgas erforderlich. Die spezifische Rauchgasmenge pro Kilogramm Brennstoff kann mit Hilfe der exakten Verbrennungsrechnung (Voraussetzung: Elementaranalyse, Trockenrückstand und Ascheanteil des Brennstoffes) oder über die Bestimmung des Rauchgasfaktors nach Abschnitt 3.1 dieser Arbeit (Voraussetzung: Verbrennungstest mit Messung der Konzentrationen $O_{2,f}$, $O_{2,tr}$, $CO_{2,tr}$, sowie des Luftdurchsatzes) ermittelt werden.

Die Gesamtstaubemission errechnet sich aus der Brennstoffasche, dem Bettmaterialaustrag und dem umgesetzten Additivstaub. Die Brennstoffasche steht als Parameter der Elementarzusammensetzung des Brennstoffes zur Verfügung. Der Betaustrag wird aus einer am LS Umwelttechnik aufgenommenen Kennlinie bestimmt und bei konstanter Leerrohrgeschwindigkeit über den Volumenstrom auf die erwünschte Leistung extrapoliert. Die Additivstäube errechnen sich aus dem Massenstrom des Kalksteins bei vollständiger Kalzinierung plus die Gewichtserhöhung durch Schwefeleinbindung (Sulfatierung, $+m_{SO_3}^*$) und Chloreinbindung (Chlorierung; $-m_O^* + m_{Cl_2}^*$).

Zur Bestimmung der Additivmengen wird für die gasförmigen Emissionen der notwendige Minderungsgrad ermittelt und mit den gewonnenen Minderungskennlinien abgeglichen. Die Quantifizierung erfolgt über den schon bekannten Emissionsmassen- bzw. -molenstrom.

Literatur

- [1] AiF Forschungsvorhaben Nr. 13552 N:
Integrierte Optimierung der sekundären NO_x- und SO₂-Minderung an Drehofenanlagen der Zementindustrie, 2005. Bei: <http://www.vdz-online.de/> (September 2008)
- [2] AiF - Forschungsvorhaben Nr. 12699 N:
NO_x-Minderung und Optimierung des Ausbrands bei Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie.
Bei: <http://www.vdz-online.de/> (September 2008)
- [3] ALBERT, F. W.:
Betriebserfahrung führt zu einfachen Lösungen. VGB PowerTech, Ausgabe 84, Heft 12, 2004, S. 56-64.
- [4] AMAND, L.-E.; et al.:
Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of biofuels and sewage sludge, Fuel 85 (2006), S. 1313–1322. Bei: <http://www.science-direct.com> (April 2008).
- [5] BARROW, G. H.:
Physikalische Chemie – Teil 3 Thermodynamische und kinetische Behandlung chemischer Reaktionen, 5. neubearbeitete Auflage, Wien: Bohmann Verlag, 1983.
- [6] BRÖKELAND, R.:
Technische Verfahren zur Staubabscheidung bei Festbrennstoffanlagen, Vortrag (24.09.2002 Arbeitstagung "Technik im Gartenbau" Rehburg-Loccum). Bei: <http://www.carmen-ev.de/dt/hintergrund/vortraege/staubabscheidung.pdf> (Mai 2008)
- [7] BROSTRÖM, M. et al.:
ChlorOut® Reducing Super Heater Corrosion, Umea University, 2007.
Bei: <http://www.chem.umu.se> (Juni 2008)
- [8] BODENDIEK, N.:
NO_x-Minderung durch gestufte Verbrennung und deren Wechselwirkung mit dem SNCR-Verfahren bei Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie, Dissertation, TU Clausthal, 2004.
- [9] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTOR-SICHERHEIT (BMU):
Erfahrungsbericht 2007 zum Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG-Erfahrungsbericht). Bei: <http://www.eeg-aktuell.de/> (Febr. 2008).
- [10] DIN 50900
Korrosion der Metalle, DIN-Normen, Verkauf durch Beuth Verlag GmbH, Berlin.

- [11] DIN EN 1911-1 (1998-07)
Emissionen aus stationären Quellen - Manuelle Methode zur Bestimmung von HCl - Teil 1-3, DIN-Normen, Verkauf durch Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [12] EVT-GmbH (Energie- und Verfahrenstechnik):
Wärmetechnisches Taschenbuch, Stuttgart 1985.
- [13] FRITZ, W. & KERN, H.:
Reinigung von Abgasen (2., völlig neu bearb. Auflage), Würzburg: Vogel 1990.
- [14] FOSTER, N. A. et al.:
Wärmetechnische Auslegung von Kesseln für Verbrennung von Reststoffen – Grundlagen und Korrosionsdiagramm, Online-Publikation, 2007. Bei: <http://www.gks-sw.de/> (Juni 2008).
- [15] GIECK, K. & R.:
Technische Formelsammlung, 31. Auflage, Germering: Gieck Verlag, 2005.
- [16] GROTE, K.-H. & FELDHUSEN, J. (Hrsg.):
Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau, 21. Auflage, Berlin: Springer, 2005.
- [17] HERZOG, T. et al.:
Systematik der Korrosionsphänomene - Hinweise für den Betrieb und Korrosionsschutz. In: Manfred Born (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2007, Freiberg i.S.: Saxonia, S. 99-119. Bei: www.chemin.de (Juni 2008).
- [18] JOOS, F.:
Technische Verbrennung, Berlin : Springer-Verlag, 2006.
- [19] KALTSCHMIDT, M.; et al.:
Erneuerbare Energien - Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte, 4. Auflage, Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [20] KARL, J.:
Dezentrale Energiesysteme - Neue Technologien im liberalisiertem Energiemarkt, München: Oldenburgverlag, 2004.
- [20a] KARL, J. et al.:
Agglomerations- und Korrosionsverhalten von Wirbelschichtfeuerungen beim Betrieb mit biogenen Brennstoffen, Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 12694 N, TU München, 2003. Bei: <http://www.veu.de/> (November 2008).

- [21] KLASSEN, T.:
Erstellung und Validierung eines mathematischen Modells für die heterogene Verbrennung auf dem Müllrost und dessen Anwendung bei CFD Simulationen hinsichtlich einer optimierten Feuerungstechnik, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen, 2003.
- [22] LANGE, F.:
Online-Identifikation von Brennstoffen und ihren kalorischen Eigenschaften beim Betrieb einer stationären Wirbelschichtfeuerung, Universität Rostock, Dissertation, 2007.
- [23] LOHRENGEL, B.:
Reduktionsverfahren, Vorlesungsmaterial, FH Heilbronn. Bei: <http://www.vu.fh-heilbronn.de/> (Oktober 2008)
- [24] LÜTZKE, K. & WILKES, R.:
Industrieanzeiger 103 (1981), Nr. 67, S. 20ff.
- [25] MAGEL H., et al.:
NO_x- Reduction with Staged Combustion – Comparison of Experimental and Modelling Results, University of Stuttgart, Institute for Process Engineering and Power Plant Technology (IVD), 1996. Bei: <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/1999/102/pdf/102.pdf> (Mai 2008)
- [26] MARUTZKY, R. & SEEGER, K.:
Energie aus Holz und anderer Biomasse. Grundlagen, Technik, Entsorgung, Recht, Stuttgart: DRW-Verlag, 1999.
- [27] MINEUR, M. et al.:
Versuche zur Korrosionsminderung in der Müllverwertung Borsigstraße mit dem ChlorOut-Verfahren, Energie aus Abfall, Band 4 (Mai 2008), S. 526 - 537. Bei: <http://www.ask-eu.es> (September 2008)
- [28] MÜLLER, V. et al.:
Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zu sekundären Schutzmaßnahmen gegen Korrosion und Verschmutzung in MVA, Online-Publikation, 2007. Bei: <http://www.gks-sw.de/> (Juni 2008).
- [29] OECHSNER, H. :
Bioenergienutzung in Baden-Württemberg – Heizen mit Getreide, Workshop am 9. und 22. November 2006 (Vortrag), Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, Universität Hohenheim.
- [30] OSTBAYRISCHES TECHNOLOGIE-TRANSFERZENTRUM-INSTITUT E.V.
REGENSBURG - OTTI (Hrsg.):
Neuntes Symposium Festbrennstoffe aus Biomasse und umweltfreundliche Energietechnik, Tagungsband, 2000.

- [31] RICHARDS, J.:
Control of Nitrogen Oxides – Students Manual, Environmental Protection Agency, 2000. Bei: www.4cleanair.org/APTI/418Combinedchapters.pdf (Mai 2008).
- [32] SCHARLER, R. et al. :
Depositionsmodellierung in Biomasse-gefeuerten Kesseln mit CFD, VDI-Bericht Nr. 1888, 2005. Bei: www.bios-bioenergy.at (Oktober 2008).
- [33] SCHROER, C. & KONYS, J.:
Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen, Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2002.
- [34] SCHULTES, M.:
Abgasreinigung, Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich, Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [35] SINDRAM, M. & WALTER, D. :
Erfahrungen mit Direktentschwefelung in Rost- und Wirbelschichtfeuerungen an Industriekraftwerken mit Altholz- oder EBS-Einsatz (Vortrag), VDI Wissensforum, Oberhausen, 12.-13. Juni 2008. Publikation durch VDI-Verlag.
- [36] SEIER, J., ALBERT, F.:
Optimierung der energetischen Nutzung von Abfällen in Müllheizkraftwerken durch die Anwendung von Fremdüberhitzung, VDI Berichte 1390, VDI-Tagung "Modellierung und Simulation von Dampferzeugern und Feuerungen", Braunschweig, 1997, S. 349 –358.
- [37] SPIEGEL, W. et al.:
Dynamische chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion von Verdampfer- und Überhitzerbauteilen aufgrund spezieller Belagsentwicklungen: Häufiger Befund in Abfall- und Biomasse-gefeuerten Dampferzeugern, Januar 2005. Veröffentlicht in VGB PowerTec, Ausgabe 1/2 2005, Seite 89-97. Bei: www.chemin.de (Juni 2008).
- [38] STANCHEV, I.:
Flue gas NOx removal with solid and liquid agents in the process of refuse and waste combustion in a Stationary Fluidised Bubbling bed Combustion (SFBC) plant, Diplomarbeit, Universität Rostock, 2007.
- [39] STARKE, A.:
Thermochemische Modellierung von Spurstoff- und Mineralstoffreaktionen in Kraftwerksfeuerungen, Dissertation, TU Freiberg, 2000.
- [40] STEINBRECHT, D.:
Abschnitt 1 - Technische Verbrennung - Emissionen - Verfahrenstechnische Berechnungen mit Verbrennungsabgasen, Vorlesungsmaterial, Universität Rostock, 2004.

- [41] STEINBRECHT, D.:
Abschnitt 2 - Wirbelschichtfeuerungen - Schwerpunkt Stationäre Wirbelschichtfeuerungen, Vorlesungsmaterial, Universität Rostock, 2004.
- [42] STRAUß, K.:
Kraftwerkstechnik, 5. völlig aktualisierte und ergänzte Auflage, Berlin: Springer 2007.
- [43] TUCKERMANN
Gase, Aerosole und Partikel in stehenden Ultraschallfeldern, Dissertation, TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2002.
- [44] UMWELTBUNDESAMT
Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990-2005, Treibhausgase und klassische Luftschadstoffe, inkl. erweiterte Auswertung und Äquivalentemissionen der Treibhausgase.
<http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm> (Mai 2007).
- [45] VATTENFALL Business Nordic AB:
Corrosion and coating – problems that can be solved, Vattenfall Research and development – renewable energy, 2006. Bei: <http://www.vattenfall.com/> (Juni 2008).
- [46] WALDMANN, B.
Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung, Dissertation, Universität Augsburg, 2007.
- [47] WARNATZ, J. et al.:
Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, 4th Edition, Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [48] WEBERSINKE, D.:
Primäre Chlorgaseinbindung im Verfahren: Thermische Abfallentsorgung in der Stationären Wirbelschichtfeuerung, Diplomarbeit, Universität Rostock, 2006.
- [49] WICKERT, K.:
Versuche zur Entschwefelung vor und hinter dem Brenner zur Verringerung des SO₂-Auswurfes. Mitteilungen der VGB (1963) Nr. 83, S. 74-82.
- [50] WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT DER BUNDESREGIERUNG GLOBALE UMWELTVERÄNDERUNGEN – WBGU:
Energiegewinnung aus Biomasse – Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003, Berlin: Springer-Verlag, 2003.

Gesetzestexte

[51] 1. BImSchV:

Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Kleinfeuerungsanlagen), Stand 14.08.2003. Bei: <http://www.bmu.de/> (Febr. 2008).

[52] 4. BImSchV:

Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen), Stand 15.07.2006. Bei: <http://www.bmu.de/> (Febr. 2008).

[53] 13. BImSchV:

Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutz-gesetzes (Verordnung über Großfeuerungsanlagen), Stand 20.07.2004. Bei: <http://www.bmu.de/> (Febr. 2008).

[54] 17. BImSchV:

Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutz-gesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen), Stand 14.08.2003. Bei: <http://www.bmu.de/> (Febr. 2008).

[55] BiomasseV:

Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (Biomasseverordnung)), Stand: 21. Juni 2001. Bei: <http://www.umweltbundesamt.de> (Febr. 2008).

[56] EEG:

Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz) vom 21.07.2004. Bei: Bundesgesetzblatt Jahrgang 2004 Teil I Nr. 40, ausgegeben zu Bonn am 31. Juli 2004. Bei: <http://www.bundesanzeiger.de> (Febr. 2008).

[57] KrW-/AbfG:

Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz), Stand: 19.07.2005. Bei: <http://bundesrecht.juris.de> (Febr. 2008).

[58] TA Luft:

Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft), Stand: 24.06.2002. Bei: <http://www.bmu.de> (Febr. 2008).

[59] AbfAbIV:

Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Verordnung über Deponien und Langzeitlager); Stand: 24.07.2002. Bei: <http://www.bundesanzeiger.de> (Oktober. 2008).

Weiteres

[60] Telefonische Anfrage bei Fa. Rheinkalk; 06.05.2008; WALTER, D.

Glossar

Elementaranalyse

(hier: qualitative Elementaranalyse) Die so genannte Verbrennungsanalyse wird bei organischen Proben angewendet. Die Probe wird mit reinem Sauerstoff bei hohen Temperaturen verbrannt. Anschließend werden die entstandenen Stickoxide an einem Katalysator reduziert. Die Rauchgasbestandteile (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2) werden gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert. Gemessen werden üblicherweise Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N), Schwefel (S).

Elementarzusammensetzung

Kennzeichnet die Anteile der Hauptelemente (C, H, O, N, S) sowie des Asche (a) und Wasseranteils (w) einer Probe ohne Rücksicht auf vorhandene chemische Bindungen. Angegeben werden die Anteile mit kleinen Buchstaben in der Einheit kg/kg.

$$c + h + o + n + s + a + w = 1 \text{ ; [kg/kg]}$$

Fouling

Verschmutzungswiderstand (vom engl. fouling resistance): zusätzlicher, die Wärmeübertragung behindernder Widerstand. Grund ist die Oxidation des Werkstoffes und die Ablagerung von Aschen aus dem Rauchgas, die zur Schichtenbildung auf dem Grundwerkstoff eines Wärmeübertragers führen

Heizwert, H_u [kJ/kg] & Brennwert, BW [kJ/kg]

Der Heizwert ist ein brennstoffspezifischer Kennwert. Er kennzeichnet die bei vollkommener und vollständiger Verbrennung freiwerdende Energiemenge eines Brennstoffes ohne die Kondensationswärme des Wasserdampfes im Rauchgas. Bei Berücksichtigung der Kondensationswärme spricht man vom Brennwert (BW [kJ/kg]) eines Brennstoffes.

Herdofenkoks (HOK)

Durch thermische Behandlung meist aus Kohlestäuben gewonnener Koks bzw. Aktivkohle

Klaubung

Aussortierung von Hand

Kleinfeuerungen

Feuerungen, die lt. 1. BImSchV nicht genehmigungsbedürftig sind und mit Regelbrennstoffen betrieben werden müssen.

Luftverhältnis, Luftzahl λ [-]

Das Luftverhältnis ist das Verhältnis der zugeführten Luftmenge zur minimal notwendigen Luftmenge eines Brennstoffes. $\lambda = L/L_{\min}$; $\lambda \geq 1$ charakterisiert eine Verbrennung, $\lambda < 1$ eine Vergasung.

Rauchgas

Abgas großtechnischer, ortfester Feuerungsanlagen

Rauchgasfaktor

ist das hier definierte Verhältnis aus Rauchgasmenge zu zugeführter Luftmenge eines Brennstoffes. Je nach Bezug auf trockenes oder feuchtes Rauchgas $f_{RG,f}$; $f_{RG,tr}$. $f_{RG,f} = V_{RG,f}/L$

Reisezeit

ist die Zeitdauer, die eine technische Anlage ohne Unterbrechung in Betrieb ist.

Rezigas

Rezirkulationsgas: abgekühltes, entstaubtes Rauchgas, das aus verfahrenstechnischen Gründen wieder in den Feuerungsraum rückgeführt wird

Verbrennungsrechnung, exakte

Bestimmung des Luftbedarfes und der Rauchgasvolumina eines Brennstoffes bei gewählter Luftzahl auf Grundlage der Elementarzusammensetzung und der Reaktionsgleichungen bei Verbrennung (Oxidation).

Danke,

für Ihre und Eure Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit:

Für die fachliche Betreuung der Dissertation

- Prof. Dr.-Ing. habil. D. Steinbrecht

Für die Erstellung der Gutachten zur Dissertation

- Prof. Dr.-Ing. habil. J. Karl (TU Graz)
- PD Dr.-Ing. habil. A. Nassour (Universität Rostock)

Für die Durchführung der Testreihen und Laboranalysen sowie die stetige Diskussionsbereitschaft

- den Mitarbeitern LS Umwelttechnik (Universität Rostock)
Dr.-Ing. H.-J. Wolff, Dr.-Ing. R. Matzmohr, Dipl.-Ing. E. Backhaus, K. Bartsch, Dr.-Ing. F. Lange, Dipl.-Ing. D. N. Tung, Dipl.-Ing. M. Schiffner, Dipl.-Ing. H. Topp
- Dr. rer. nat. U. Schümann, Frau Dipl.-Chem. Berndt – Kraft- und Schmierstofflabor (Universität Rostock)
- Prof. Dr. med. Jonas, Dipl.-Ing. Fulda – Elektronenmikroskopisches Zentrum (Universität Rostock)
- F. Sokolowski – Mechanische Werkstatt Antriebstechnik und Mechatronik (Universität Rostock)
- Dipl.-Ing. D. Webersinke, Dipl.-Ing. I. I. Stanchev

Für die Erörterung spezieller Fragestellungen

- Prof. Dr.-Ing. habil. C. Fürll (Institut für Agrartechnik Bornim e.V)
- Prof. Dr. F. Haider (Universität Augsburg)
- Prof. B. Leckner (Chalmers Universität, Göteborg)
- Prof. Dr.-Ing. B. Sankol (HAW Hamburg)
- Prof. A. Schulz (Universität Rostock)
- Dr. D. Walter (Rheinkalk GmbH, Wülfrath)
- Dr. B. Waldmann (Universität Augsburg)
- Dipl.-Ing. R. Weiher, Dipl.-Ing. H. Müller (VGB-Fachausschuss)

Für finanzielle Unterstützung und Bereitstellung der Testbrennstoffe und Hilfsstoffe

- ES+S GmbH Rostock, IMG mbH Rostock, VGB PowerTech e.V.
- Yara GmbH Poppendorf, Power Oil GmbH Rostock, Ölmühle Hamburg, Nehlsen GmbH & Co. KG Bad Doberan & Samtens, Rheinkalk GmbH Wülfrath, Kraftwerk- und Netzwerkgesellschaft mbH Rostock

Bärbel Wegner und Barbara Beu und fürs Korrektur lesen der Dissertation.

Vorträge - Poster

BEU, J. ; STEINBRECHT, D:

Emissionsminderung mit zweistufiger Trocken-Absorption & HT-Korrosion in der SWSF, Vortrag, VGB Projektausschuss, HKW Reuter-West Berlin, 2008.

BEU, J. ; STEINBRECHT, D:

Wege zur Entstickung in der Stationären Wirbelschichtfeuerung kleiner Leistung, Vortrag, Arbeitskreis Wirbelschichtfeuerungen, TU München, 2007.

BEU, J. ; STEINBRECHT, D:

Energetische Nutzung von Raps-Extraktionsschrot in der Stationären Wirbelschichtfeuerung, Bericht, 2007.

BEU, J. ; STEINBRECHT, D:

Primäre Entstickung bei der Biomasseverbrennung in Stationären Wirbelschichtfeuerungen (SWSF) kleiner Leistung, Posterbeitrag, VDI-Thermodynamik-Kolloquium, Universität Rostock, 2007.

BEU, J. ; STEINBRECHT, D:

Thermal Removal of Municipal Sewage Sludge, Vortrag, Al-Baath University Homs und Tishreen University Lattakia (S.A.R.), 2005.

BEU, J. ; STEINBRECHT, D:

Thermische Entsorgung von entwässertem Klärschlamm mit der stationären Wirbelschichtfeuerung kleiner Leistung, Verfahren & Forschungsstand, Vortrag, Arbeitskreis Wirbelschichtfeuerungen, HAW Hamburg, 2006.

Mitveröffentlichungen

TUNG, N. D.; STEINBRECHT, D.; BEU, J.; BACKHAUS, E.:

Experimental Study on Hemp Residues Combustion in a small Scale Stationary Fluidized Bed Combustor, Agricultural Engineering International (CIRG), Manuscript EE 08 006. Vol. X. August, 2008.

STEINBRECHT, D.; WOLFF, H.-J.; MATZMOHR, R.; BACKHAUS, E.; BEU, J.; TUNG, N.D.:

Einsatz von nachwachsenden Roh- und Reststoffen mit kritischen Brennstoffeigenschaften in der Stationären Wirbelschichtfeuerung, Posterbeitrag, VDI-Thermodynamik-Kolloquium, Universität Rostock, 2007.

STEINBRECHT, D.; BEU, J.:

Combustion of Sewage Sludge in Small Scale Fluidized Bubbling Bed Combustors, Artikel, Scientific Research Institut Kuwait, 2006.